جمهورية العراق
وزارة التربية
المديرية العامة للمناهج



الكيمياء

الصف الخامس العلمي
الفرع التطبيقي

تنقيح

لجنة متخصصة في وزارة التربية

الطبعة التاسعة المنقحة
1440هـ /2019م

المشرف العلمي على الطبع

خلود مهدي سالم

المشرف الفني على الطبع

جبار احمد جاسم

الموقع والصفحة الرسمية للمديرية العامة للمناهج

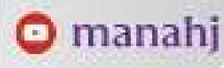
www.manahj.edu.iq

manahjb@yahoo.com

Info@manahj.edu.iq









مقدمة

إن الكيمياء علم نظري عملي تطبيقي . وقد نمت هذه الركائز الرئيسة نمواً سريعاً شملت محصلتها معظم نواحي حياتنا اليومية ، تلبية - في الغالب - لحاجات المجتمع المتزايدة وتحسيناً للبيئة وظروف العيش . وبالتنسيق المستمر مع بقية العلوم الحيوية الاخرى خاصة الفيزياء والرياضيات وعلوم الحياة .

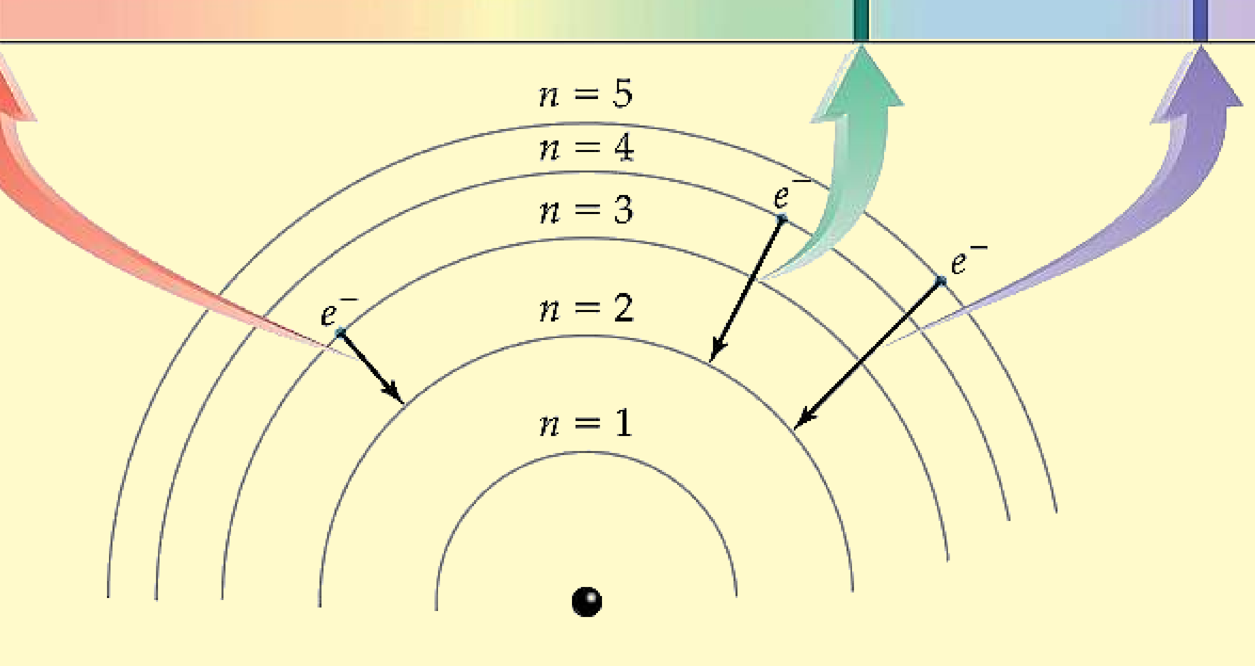
وقد وضعت لجنة تنقيح كتاب الكيمياء للصف الخامس العلمي / الفرع التطبيقي؛ هذه المبادئ نصب اهتمامها في إثراء محتوى مفردات المنهج الجديد في الكيمياء بما يشجع الطالب ويشوقه لمتابعة الاستزادة من هذا العلم الحيوي ، اخذة بنظر الاعتبار المرحلة العمرية الحساسة للطالب ومادرسه في السنوات السابقة من هذا العلم بدءاً من الصف الاول المتوسط: وتود اللجنة التأكيد على ضرورة دعم المادة النظرية - في الكتاب - بمقومين رئيسين هما اجراء التجارب العملية (بما يتوافر للمدرس من مستلزمات الجانب العملي) وربط الكيمياء -ما أمكن- بالحياة اليومية وما لها من اثر يتنامى في الصناعة والزراعة والتغذية والادوية ومستحضرات التجميل وغيرها.

وقد تضمنت فصول الكتاب توسعاً افقياً وعمودياً اتسم بالحداثة والبساطة في الوقت نفسه. مع مراعاة استخدام الرموز نفسها والصيغ والاشارات المستخدمة في كتب الكيمياء للسنوات السابقة تيسيراً للطالب والمدرس ولكي يكون منهج الكيمياء في المرحة الثانوية متدرجاً متماسكاً (مع اضافة ماتطلبه التحديث من رموز وحدات القياس المتنوعة).

وتؤكد اللجنة لمدرسي الكيمياء عدم اقحام أي رموز أو صيغ أو مصطلحات ، والتي من شأنها تشويش اذهان الطلبة والتقيد -قدر الامكان- بنوعية الأسئلة والنشاطات المذكورة في نهاية كل فصل - التطبيقية المباشرة منها والاستنتاجية فضلاً على التمرينات المذكورة في الهوامش وما رافقتها من معلومات تثقيفية تنير أفكار الطلبة ولا تكون جزءاً ضاغطاً في أسئلة الامتحان وإتماماً للفائدة ترى اللجنة ان تنظم زيارات للمعارض النوعية والسنوية، واقامة سفرات- علمية وترفيهية في الوقت نفسه- لأحد المصانع القريبة من المدرسة واطلاع الطلبة -ميدانياً- على المراحل التصنيعية المتتابعة التي تمر بها المواد الاولية، وصولاً إلى المنتوج النهائي ، لأنه هدف ذو أهمية كبرى ،

ومن اللّه التوفيق

الفهرس



الفصل الأول

1

تطور المفهوم الذري

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب ان :-

- يفهم اهمية تجارب انابيب التفريغ الكهربائي في اكتشاف الالكترون والبروتون
- يميز خواص الاشعة الكاثودية واشعة القناة .
- يتعرف على قيمة شحنة الالكترون الواحد وكتلته وكيف تم ايجادها .
- يبين اهمية اكتشاف النواة في تطور البناء الذري .
- يعرف ظاهرة الاشعاع الكهرومغناطيسي .
- يفهم معنى الكم من الطاقة واهمية النظرية الكمية .
- يميز الفرق بين الطيف الخطي والمستمر .
- يبين الطبيعة المزدوجة للالكترون .
- يفرق بين تصور المستوى الرئيسي للطاقة حسب نظرية بور وحسب الميكانيكا الموجية .
- يتعرف على اعداد الكم الاربعة واهميتها .
- يحدد اعداد الكم الاربعة لاي الكترون في الذرة .
- يعرف مبدأ الاستثناء لباولي.

1-1 مقدمة

جاء في نظرية دالتون (Dalton) الذرية التي جاء في احد بنودها ان الذرات غير قابلة للانقسام او التجزئة، الا ان تجارب التفريغ الكهربائي خلال الغازات وظاهرة النشاط الاشعاعي، اثبتت ان الذرات تتكون من دقائق اصغر اي ان الذرة قابلة للتجزئة.

هل تعلم

مادة كبريتيد الخارصين مادة متفلورة تطلق ومضات ضوئية عند سقوط الضوء عليها.

2-1 اكتشاف الالكترون

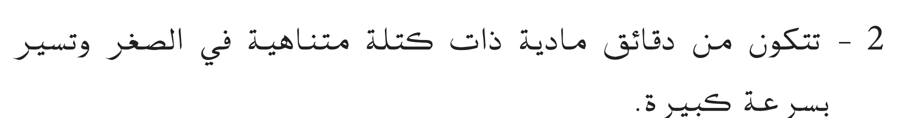
عند تزويد انبوب تفريغ كهربائي،تحتوي على غاز الهيدروجين تحت ضغط منخفض [الشكل(1-1)]، بحاجز كاشف مغطى بكبريتيد الخارصين وكذلك بلوح معدني قرب الكاثود، به شق ضيق مستطيل، وعند امرار التيار الكهربائي نرى خطاً مضيئاً عبر الحاجز، ويمكن تفسير ذلك ان حزماً او اشعة كهربائية تنبثق من الكاثود ،وتتجه ناحية الانود، ويوقف اللوح المعدني اغلبها ،ولكن يسمح الشق المستطيل بسريان هذه الحزمة الضيقة من خلاله، وترتطم بالحاجز فتنتج خطاً مضيئاً، ونظراً لان الحزم تبدو قادمة من الكاثود فانها تعرف بالاشعة الكاثودية. ان من اهم خواص الاشعة الكاثودية الاتي:



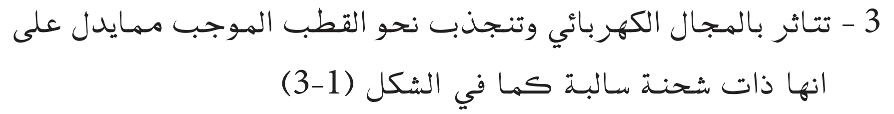
الشكل 1-1

نموذج لانبوبة التفريغ الكهربائي.

1 - تسير بخطوط مستقيمة منبعثة من القطب السالب باتجاه القطب الموجب.



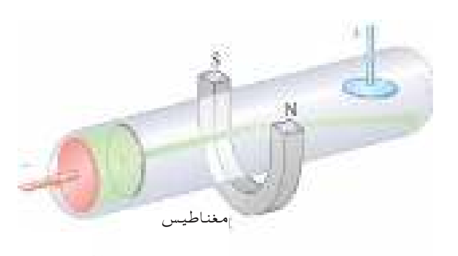
2 - تتكون من دقائق مادية ذات كتلة متناهية في الصغر وتسير بسرعة كبيرة.



3 - تتاثر بالمجال الكهربائي وتنجذب نحو القطب الموجب ممايدل على انها ذات شحنة سالبة كما في الشكل (1-3)

4 - تتاثر بالمجال المغناطيسي كما في الشكل (1-2)

5 - تؤين الوسط الذي تمر فيه.



الشكل 1-2

تأثر الاشعة الكاثودية بالاقطاب المغناطيسية.

3-1 اكتشاف البروتون

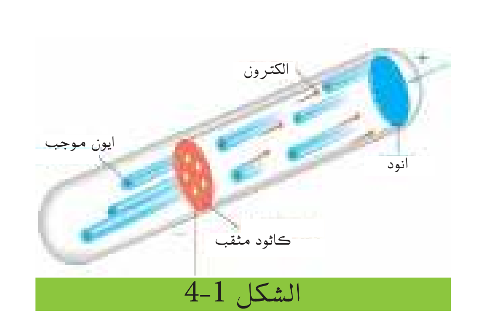
ادت التجارب التي اجراها اولاً العالم جولدشتاين عام 1886، الى اقتراح ان الجسيمات الموجبة ، تتكون ايضاً في انابيب التفريغ الكهربائي، وفي انبوبة جولدشتاين [الشكل(1-4)] يوجد القطب الموجب (الانود) نحواليمين والقطب السالب (الكاثود) نحو اليسار ، وهو يتكون من قطعة من المعدن محفور به ثقب، ويمكن وضع حاجز كاشف



الشكل 1-3

تأثر الاشعة الكاثودية بالصفائح الكهربائية.

على الانبوبة ، على يسار الكاثود، وعند امرار تيار كهربائي يتكون خط مضيء يمكن تفسير مصدره كما يلي، تنجذب الالكترونات المنبعثة من الكاثود نحو الانود وحيث انه يوجد غاز الهيدروجين في الانبوبة تصطدم الالكترونات بالذرات المتعادلة للغاز ، واذا كان للالكترونات طاقة كافية ، فانه يمكنها طرد الالكترونات الاخرى بعيدا عن الذرات المتعادلة ، فيتخلف عن هذا الطرد للالكترونات السالبة جسيمات موجبة متبقية في هذا المكان يلتقط اغلبها الالكترونات وتصبح متعادلة وقسم قليل من هذه الجسيمات الموجبة تنزلق من خلال الثقب الى منطقة خلف الكاثود "لذا تسمى باشعة القناة" سميت هذه الجسيمات فيما بعد بالبروتون. ومن دراسة خواص هذه الاشعة وجد الاتي :



الشكل 1-4

انبوبة جولدشتاين

1 - تنجذب نحو القطب السالب مما يؤكد انها موجبة الشحنة.

2 - لها كتلة وسرعة مما يدل على انها دقائق مادية وتكون عادة اثقل من الالكترون وكتلتها تعتمد على نوع الغاز الموجود في انبوب التفريغ الكهربائي.

3 - تتأثر بالمجالين الكهربائي والمغناطيسي.

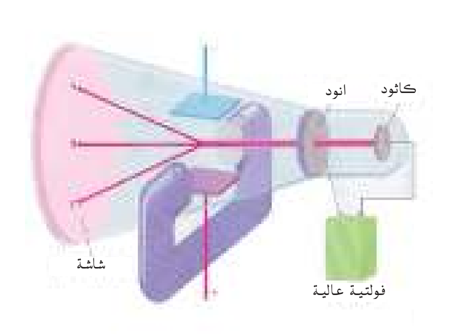
تمرين 1-1

ما هي خواص الاشعة الكاثودية ؟



1 - 4 ايجاد نسبة شحنة الالكترون الى كتلته

اجريت اول دراسة كمية عن انحراف حزم الكترونية بواسطة مجالات كهربائية ومغناطيسية من قبل العالم ثومسون (Thomson) عام 1897 ويوضح الشكل (1-5) نموذجاً لذلك، حيث استخدم انبوبة الاشعة الكاثودية ومستعيناً بخواص هذه الاشعة، وجد ان هذه الاشعة تنحرف عن مسارها المستقيم تحت تأثير المجال المغناطيسي ولكنها تعود الى مسارها الاصلي عند تسليط مجال كهربائي مساوي في شدته للمجال المغناطيسي باتجاه عمودي على اتجاه المجال المغناطيسي ومن معرفة شدة المجالين الكهربائي والمغناطيسي، امكن حساب نسبة الشحنة الى الكتلة الخاصة بالجسيمات وتبين ثومسون ان هذه النسب ثابتة لا تتغير بغض النظر عن الفلز الذي استخدم لصنع الكاثود او طبيعة الغاز المستخدم داخل انبوبة الاشعة الكاثودية وقد وجد ان قيمة هذه النسبة تساوي 1.76×10^{11} C/kg (كولوم \ كيلو غرام) .

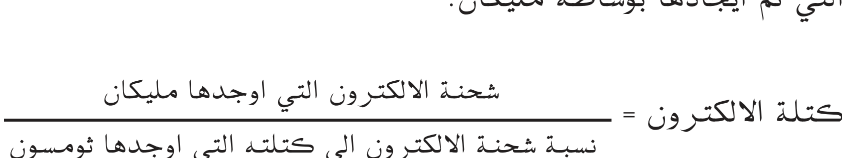


الشكل 1-5

نموذج لانبوبة ثومسون.

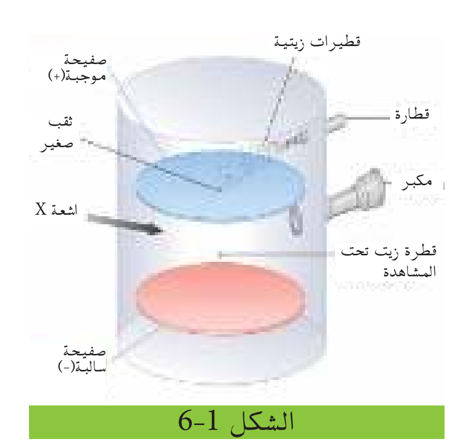
5-1 تعيين شحنة الالكترون

عام 1909 قام مليكان (Millican) بتعيين شحنة الالكترون وذلك بوضع قطيرات صغيرة مشحونة بشحنة سالبة بين قطبين كهربائيين كما في الشكل (6-1) القطب الموجب في الاعلى يحاول ان يجذب القطيرات الزيتية المشحونة بالشحنة السالبة وفي نفس الوقت تميل القطيرات الى النزول الى الاسفل بفعل قوة الجذب الارضي . وعند استقرار القطيرات في حالة السكون بين القطبين ومن معرفة نصف قطرها وكثافتها وشدة المجال الكهربائي تمكن مليكان من حساب الشحنة المحمولة على هذه القطيرات ووجدها تساوي 1.6×10^{-19} C كولوم او احدى مضاعفاتها البسيطة وذلك لان القطيرات يمكن ان تشحن باكثر من شحنة سالبة واحدة . وعليه فان شحنة الالكترون الواحد يجب ان تساوي قيمة اصغر شحنة تحملها القطيرة 1.6×10^{-19}C وباستعمال هذه القيمة لشحنة الالكترون وقيمة نسبة شحنة الالكترون الى كتلته التي اوجدها ثومسون (الفقرة 1 - 4) امكن حساب كتلة الالكترون من شحنة الالكترون التي تم ايجادها بوساطة مليكان:

كتلة الالكترون =


$$\text{كتلة الالكترون} = \frac{1.6\times10^{-19}\ \text{C}}{1.76\times10^{11}\ \text{C/kg}}$$

$$\text{كتلة الالكترون} = 9.1\times10^{-31}\ \text{kg}$$



الشكل 6-1

نموذج لتجربة مليكان.

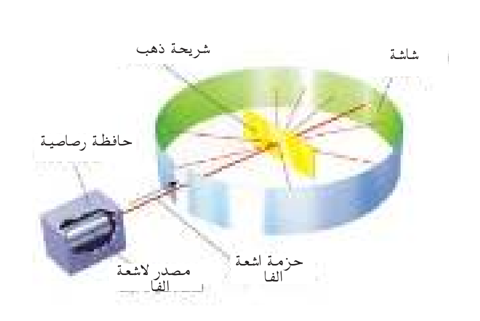
1 - 6 اكتشاف النواة

عام 1910 اجرى رذرفورد (Rutherfrod) تجربة ، حيث كان يتفحص تشتت دقائق الفا بوساطة شرائح رقيقة من المعدن ، ولاحظ ان 99% من دقائق الفا اخترقت الشريحة ، وبعضها انحرف بحدة وانعكس عدد قليل منها على طول مسارها [الشكل(1-7)]. ولم يكن ذلك مصدقاً على الاطلاق لرذرفورد لان الشحنة الموجبة والكتلة في شريحة الفلز ممركزه في منطقة صغيرة جداً . وعليه رأى

هل تعلم

كان تعبير رذرفورد عندما شاهد نتائج تجربته حرفياً كالاتي «لقد كان شيئاً عظيماً لم يكن تصديقه تقريباً ، فقد كان كما لو اطلقت قذيفة لمدى 15 بوصة على قطعة ورق رقيق شبه شفاف ثم ارتدت ثانية وضربتك»

رذرفورد ان الذرة لها نواة او مركز، تتمركز فيها شحنتها الموجبة وكتلتها. وتوضح النتائج الكمية لتجارب التشتت ، مثل التي قام بها رذر فورد، ان لنواة الذرة قطراً يساوي 10^{-13}cm وللذرات اقطار تعادل تقريباً 100000 مرة قطر النواة (10^{-8}cm). وبعبارة اخرى تشغل النواة حيزاً صغيراً جداً من الحجم الكلي للذرة ومعظم حجمها فراغ تشغله الالكترونات.



الشكل 7-1

نموذج لتجربة رذر فورد

7-1 اكتشاف العدد الذري

اذا كانت النواة تتكون من بروتونات، فما هو عدد هذه البروتونات الموجودة في نواة معينة ؟ ظل هذا السؤال يتردد حتى جاءت الاجابة من الملاحظات العملية ،التي ابداها العالم موزلي (Mossile) عام 1913 والتي ادت الى اكتشاف العدد الذري .

تمرين 1-2

لمن ينسب اكتشاف نواة الذرة ؟

8-1 اكتشاف النيوترون

في عام 1932 قام العالم شادويك (Chadwick) بقذف شريحة رقيقة من البريليوم بدقائق الفا فظهرت اشعة تشبه اشعة كاما ذات طاقة عالية جداً من شريحة المعدن ، اظهرت التجارب اللاحقة ، ان هذه الاشعة تمثل النموذج الثالث لمكونات الذرة ، اطلق عليها شادويك بالنيوترون لان شحنته متعادلة وكتلته تقريباً مساوية لكتلة البروتون .

هل تعلم

اذا كبرت الذرة بحيث اصبحت النواة في حجم نقطة (.) لكانت الذرة كُلها اكبر من منزل .

9-1 ترتيب الالكترونات في الذرة

لقد مرت عملية ترتيب المكونات في الذرة بعدة نظريات، وكانت هذه النظريات تتلاشى او تتطور حسب قدرتها على تفسير الظواهر الفيزيائية والكيمائية. ،فأن النموذج الذي يعتبر ان الذرة مكونة من نواة موجبة تدور حولها الالكترونات السالبة وان حركة الالكترونات تضاد قوة الجذب الناتج عن النواة ، تهمل تفسير لماذا لاتشع هذه الالكترونات طاقة حيث لوحظ في جميع الحالات الاخرى ان الشحنات الكهربائية المتحركة تحت تأثير قوى الجاذبية انها تفقد طاقة وفي حالة الالكترونات سوف ينتج عن فقدان طاقة بطء في

هل تعلم

ان العدد الذري (Z) هاماً بصفة خاصة في الكيمياء ، نظراً لانه يعطي عدد البروتونات الموجبة الشحنة في النواة والذي يساوي عدد الالكترونات خارج النواة لذلك تكون الذرة متعادلة. وبما ان (Z) يمثل عدد البروتونات في نواة الذرة فهو يعتبر خاصية نووية تمدنا بمعلومات مهمة عن باقي الذرة.

حركة الالكترون مما يؤدي الى انجذابه نحو النواة تدريجيا في مسار حلزوني مقتربا منها الى ان يسقط داخلها وفي مساره الحلزوني هذا يعطي طاقة باستمرار بشكل طيف مستمر اشبه مايكون بطيف الاشعة الشمسية الا ان هذا لا يحدث حيث ان الذرات مستقرة في بنائها الذري فقاد هذا الاستقرار العلماء الى تقديم نظريات اخرى حول البناء الذري .

1-10 الاشعاع الكهرومغناطيسي

يشمل هذا التعبير ضروباً مختلفة من الاشعاع ، كالدفء الذي ينتقل الينا من المدفأة او الضوء المنعكس على السطوح اللامعة ، او الاشعة المستخدمة في المستشفيات. فهي على اختلافها تشترك في بعض الصفات الجوهرية ، فكل هذه الانواع من الاشعاع تنتقل في الفراغ بسرعة واحدة مقدارها 3×10^{8} m/s وهي ما تعرف بسرعة الضوء ، وكل هذه الانواع ذات طبيعة موجية وامواجها تشبه تلك التي تتشكل فوق سطح الماء الذي القي فيه حجر [الشكل(1-8)] ونلاحظ التكرار في هذه الامواج ، اي ان الموجة تتكرر على فترات منتظمة وعدد هذه الامواج هو ما يعرف بتردد الموجة التي تحدث في الثانية عندما يمر الاشعاع بنقطة محددة [الشكل(1-9)] وإذا كانت الامواج صغيرة كان ترددها عالياً كما ان العكس صحيح ويرتبط طول الموجة بترددها بالعلاقة :

الشكل 1-8

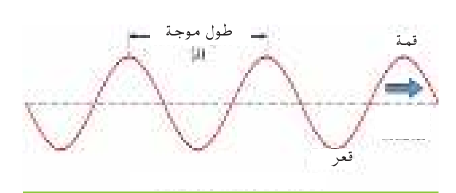
نموذج لتشكل الامواج فوق سطح الماء.

$$\upsilon = \frac{C}{\lambda}$$

حيث C: سرعة الضوء بوحدة (m/s)

υ(نيو) التردد بوحدة (1/s)

λ(لامدا) طول الموجة بوحدة (m)



الشكل 1-9

نموذج للطبيعة الموجية للضوء.

1-11 نظرية الكم

لقد مهد ماكس بلانك (Plank) للثورة العلمية التي ظهرت في بداية القرن العشرين، وذلك بفرضيته التي تعتبر الاشعة الكهرومغناطيسية كانها حزمة من مجموعات الطاقة الصغيرة والتي سماها بالكمات، عندما كان يدرس ظاهرة انبعاث الضوء من الاجسام الساخنة ،اقترح بلانك ان الاجسام الساخنة تبعث طاقة بكميات محددة صغيرة تدعى كمات او الكم (quantum) (وحدة الطاقة) وهو الكمية الادنى من الطاقة التي يمكن ان يفقدها او يكتسبها الجسم

ولا تتم عملية فقد الطاقة او اكتسابها على نحو مستمر وانما بشكل دفعات او دفقات من الطاقة بحيث ان الطاقة التي فقدت او اكتسبت هي مضاعف صحيح لهذا الكم او المقدار ويتوقف مقدار الكم على تردد الاشعاع ويرتبط به ثابت (سمي بثابت بلانك (h) وقيمته 6.63×10^{-34} J.s وطاقة بلانك تعرف بالعلاقة الاتية :

$$E = h \upsilon$$

حيث E الطاقة بوحدات الجول (J)

h ثابت بلانك بوحدات (J.s)

ثم جاء العالم اينشتاين بعد ذلك ليوسع نظرية بلانك في تفسيره لظاهرة التاثير الكهروضوئي ، وهي ظاهرة انبعاث الالكترونات من فلز عندما يوجه اليه الضوء ، [الشكل(1-10)] حيث ان انبعاث الالكترونات يعتمد على تردد الضوء اي على طاقته فاذا كان تردد الاشعاع الذي يرتطم بسطح المعدن منخفضاً لانلاحظ انبعاث الالكترونات وعند استخدام ترددات متزايدة يصل الحال فجأة الى تردد تبدأ عنده الالكترونات بالانبعاث ، اما قبل ذلك فمهما زيدت شدة الاشعاع للتردد المنخفض فان المعدن لا يتأثر . واذا تجاوز تردد الاشعاع تلك القيمة الدنيا للانبعاث لا يزداد عدد الالكترونات المنبعثة ولكن تزداد الطاقة التي يحملها الالكترون. وقد استخدم اينشتاين معادلة بلانك لحساب طاقة الكم الضوئية التي سماها بالفوتونات (photons) والفوتون جسيم من الاشعاع الكهرومغناطيسي له كتلة تساوي صفر لكنه يحمل كماً من الطاقة تعتمد على تردد الموجة الكهرومغناطيسية وتمتاز طاقة الفوتون بالتردد الادنى اللازم لانبعاث الالكترونات بالتغلب على طاقة ارتباطها في الذرة . وكان تفسير اينشتاين لهذه الظاهرة اول تطبيق هام لنظرية الكم . كذلك فان هذا التفسير اضفى على الضوء صفة الدقائقية الى جانب الصفة الموجية .

هل تعلم

لوفرضنا سيارة تسير بسرعة محددة، فاذا شئنا ان نزيد من سرعتها لتصل الى سرعة اعلى فلا بد للسيارة ان تمر عبر جميع السرعات التي تقع بين السرعة الدنيا والسرعة الاعلى ولا يمكن لها ان تقفز من سرعة الى سرعة اعلى ، كما تتطلب فكرة قفزات الكم .

تمرين 1-3

ما هو الفوتون



الشكل 1-10

ظاهرة التأثير الكهرو ضوئي.

1-12 الاطياف الذرية

مرر العالم نيوتن (Newton) ضوء الشمس العادي خلال موشور زجاجي ووجد انه يتحلل الى مجموعة الوان بدءا من البنفسجي وانتهاءً بالاحمر [الشكل(1-11)] ولعدم وجود مناطق منفصلة بين لون واخر سمي هذا الطيف بالطيف المستمر .

لكن لوحظ انه اذا تعرضت ذرات عنصر نقي في الحالة الغازية للحرارة او في انبوب التفريغ الكهربائي في حالة منخفضة الضغط ينبعث اشعاع (طيف) من ذرات العنصر المتوهج لايكون متصلاً او مستمراً وانما يتكون من عدد قليل من خطوط الضوء تفصلها مسافات معتمة كبيرة نسبياً،

هل تعلم

ان لكل عنصر طيف انبعاث خاص به. وتستعمل اطياف الانبعاث لتعيين هويات عينات مجهولة وتحديد نسبة مكونات النجوم.



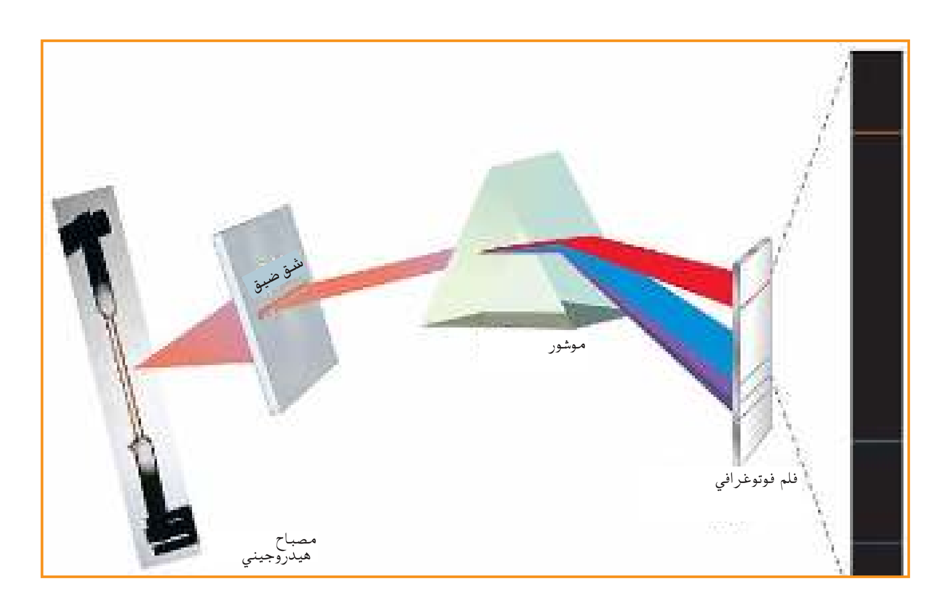
الشكل 1-11

ظاهرة الطيف المستمر.

اطلق عليه طيف الانبعاث الخطي (Line emission spectrum) لوجود مسافات فاصلة بين لون واخر. وقد اكتشف فيما بعد ان لكل عنصر طيفاً خطياً يميزه عن غيره من العناصر [الشكل(1-12)] ويتبين لنا من طيف الانبعاث الخطي ان الاشعة المنبعثة من الذرة تنبعث بطاقات محددة فقط اي انها تنبعث على وفق اسلوب الكم وليس على نحو متصل.

تمرين 1-4

ان قوس قزح هو سلسلة من الالوان؟ ناقش هل تعتبر هذه السلسلة من طيف الانبعاث المستمر ام الخطي .



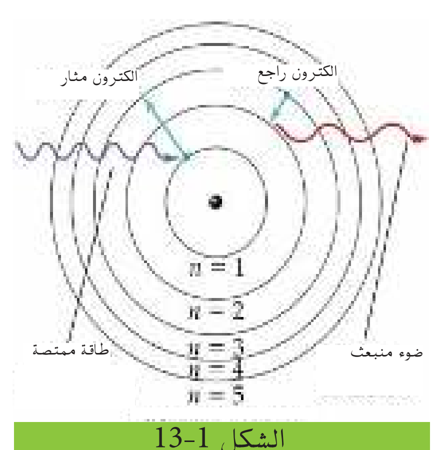
الشكل 1-12

ظاهرة الطيف الخطي.

1-13 طيف الانبعاث الخطي للهيدروجين

تدعي النظرية الكلاسيكية أن ذرة الهيدروجين يمكن ان تستثار باي كمية من الطاقة تتلقاها. لذلك توقع العلماء انبعاث سلسلة من طيف مستمر. لكن ذرة الهيدروجين لاتبعث الا ترددات محدودة من الضوء، لماذا، فعند مرور التيار في غاز الهيدروجين تحت ضغط منخفض تزداد الطاقة الكامنة لبعض ذراته ويسمى ادنى مستوى في طاقة الذرة بالمستوى المستقر (Ground state) وعندما يصبح مستوى الطاقة الكامنة في الذرة أعلى من المستوى المستقر فتكون الذرة في حالة

استثارة (Excited state) وعندما تعود الذرة من حالة الاستثارة الى المستوى المستقر تفقد ما اكتسبته من طاقة في شكل اشعة كهرومغناطيسية (فوتون) وتكون طاقة الفوتون مساوية للفرق بين مستوى الطاقة الاول والثاني [الشكل(1-13)] واظهرت الدراسات حقيقة ان ذرات الهيدروجين تطلق فقط ترددات محددة من الضوء وان فرق الطاقة بين مستويات طاقة الذرة هو فرق محدد وهذا يعني ان الكترون ذرة الهيدروجين الوحيد موجود في مستويات ذات طاقة محدودة جداً .

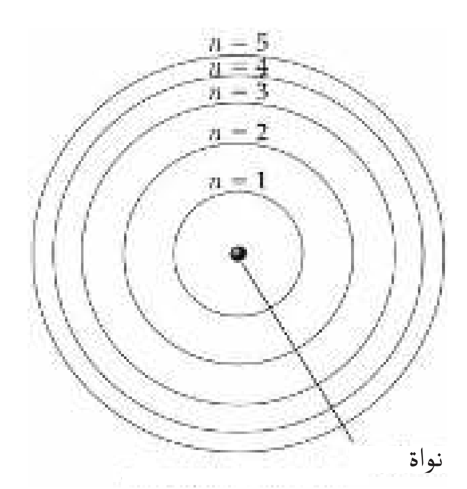


الشكل 1-13

انتقال الكترون من مستوى اقل طاقة الى مستوى اعلى طاقة وبالعكس.

1-13-1 نظرية بور لذرة الهيدروجين

بعد اكتشاف اطياف العناصر حاول العلماء تفسيرها بالاعتماد على حركة الالكترون في الذرة لكن المحاولة باءت بالفشل. فقد افترض ان الالكترون يتحرك حول النواة بسرعة ثابتة، في مسار منحني فان قوانين الفيزياء تتطلب أن اي دقيقة مشحونة كالالكترون تخضع لعملية تسارع فانها سوف تفقد طاقة على صورة اشعة كهرومغناطيسية وهذا مايؤدي الى تباطئ سرعة الالكترون وبالتالي سوف يصطدم الالكترون بالنواة وتنهار الذرة. ولان الذرات لاتنهار كان على العلماء تحدياً للتفسير كيفية دوران الالكترونات. استخدم العالم بور (Bohr) افكار العالمين بلانك واينشتاين السابق ذكرها في نظريته التي تمكن بها من حساب طاقة الالكترون في ذرة الهيدروجين. وقد اعتمد بور في وضع نظريته على حقيقتين اولهما ان الذرات لاتنهار وثانيهما ان انبعاث الضوء من الذرة يتم بتردد معين، مما يعني ان تغيرات الطاقة في الذرة هي تغيرات معينة ومحددة. وهذا يدل على ان الالكترون يوجد في مناطق ذات طاقة محددة ولايمكن ان يوجد بينهما لانه مجبر على مستويات طاقة محددة في الذرة .




الشكل 1-14

مستويات رئيسة من الطاقة ذات حجم ثابت وطاقة ثابتة.

لقد افترض بور في نظريته ان الالكترونات تدور في مدرات ذات حجم ثابت وطاقة ثابتة [الشكل(1-14)] ويمكن تلخيص فرضيات نظرية بور مما يأتي :-

1. يدور الالكترون في مدار ثابت (ذي قطر محدد) وطاقة محددة ولايشع طاقة نتيجة لدورانه هذا.
2. تنبعث الطاقة عن الذرة في حالة واحدة وهي انتقال الالكترون من مدار محدد الى مدار اخر ذي طاقة اقل من طاقته في مداره الاول.

لقد اثبتت نظرية بور جدواها على بنية ذرة الهيدروجين ولكن حين حاول العلماء تطبيق الافكار الواردة في نظرية بور على ذرات العناصر الاخرى فشلت بسبب ان باقي الذرات تحتوي على عدد من الالكترونات اكثر لذلك فان الاطياف الذرية لهذه العناصر اكثر تعقيداً من الطيف الذري للهيدروجين وهذا يعني ان مستويات الطاقة لها اكثر تعقيداً وان هناك مستويات فرعية من الطاقة تبدأ من المستوى الثاني لذلك بدء التفكير في الامر من جديد ونشط البحث عن نظرية اكثر شمولية.

14-1 الطبيعة الموجية للالكترون

ذكرنا ان الالكترون عبارة عن دقيقة ذات كتلة محددة وشحنة كهربائية سالبة وان للضوء طبيعة المادة، اضافة الى طبيعته الموجية، اقترح دي برولي (De Broley) عام 1924 احتمال وجود الطبيعة الثنائية (الموجية والدقائقية) في حالة الدقائق ايضاً وقد اعتمد على ما وصل اليه اينشتاين وبلانك

معادلة اينشتاين (1) .... $E = mc^2$

معادلة بلانك (2) .... $E = h\upsilon$

بما ان معادلة 1و 2 متساويتان

(3) .... $h\upsilon = mc^2$

وحيث ان $\upsilon = \frac{c}{\lambda}$ وبتعويضها في معادلة (3) نحصل على:

(4) .... $mc^2 = h\frac{c}{\lambda}$

وبحذف قيمة c واحدة من الطرفين في المعادلة (4) تصبح المعادلة:

(5) .... $mc = \frac{h}{\lambda}$

وبترتيب معادلة (5) نحصل على:

(6) .... $\lambda = \frac{h}{mc}$

وبما ان الزخم يعرف بالعلاقة $mc = p$

تصبح المعادلة النهائية كالاتي :

(7) .... $\lambda = \frac{h}{p}$

استنادا الى هذا الاشتقاق يمكن لسيل من الالكترونات المتحركة أن يؤدي الى نمط تداخلي، اي ان السيل الالكتروني المتحرك يشبه الفوتونات المكونة للاشعة.

تمرين 1-5

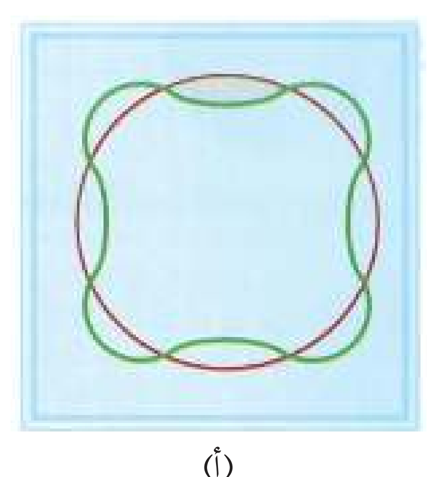
لماذا فشلت نظرية بور ؟

1 - 15 الميكانيكا الموجية

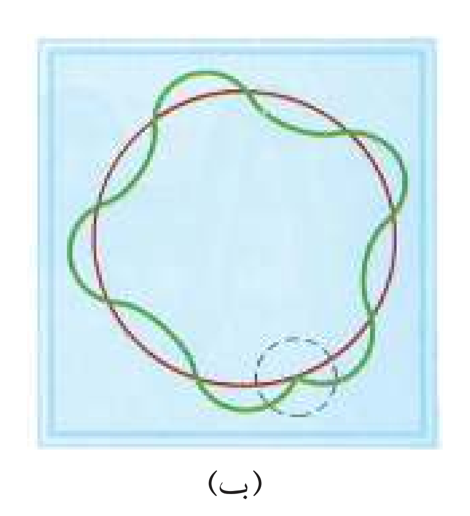
رغم نجاح نظرية بور في تفسير الطيف الذري للهيدروجين وكذلك في تفسير الاطياف الذرية للانظمة التي فيها الكترون واحد مثل (He^{+} و Li^{2+}) إلا انها لم تعطِ نتائج جيدة عند محاولة تفسير طيف الذرات التي فيها اكثر من الكترون واحد. عام 1936 استخدم العالم شرودنكر (Shrodenger) الرياضيات لدراسة ذرة الهيدروجين. وبدأ بذلك علم يسمى الميكانيكا الموجية او ميكانيك الكم وقد توصل شرودنكر الى حل معادلة رياضية سميت بأسمه و سميت ايضاً بمعادلة الموجة تستند فكرة شرودنكر إلى انه بدلاً من ان نفكر في وجود الكترون يتحرك دائرياً في مدار ثابت، علينا ان نفترض سلسلة من الامواج تتحرك ضمن هذا المدار المستقر وأن محيط المدار يجب ان يساوي عدداً مضاعفاً بسيطاً لطول موجة الالكترون. وحسب افتراض شرودنكر فان السلوك الموجي للالكترون يعطي تقديراً لاحتمال وجود الالكترون ضمن حدود موجية. وهذا المفهوم الجديد هو بديل لنظام المدارات الثابتة الذي افترضه بور في نظريته وبدلا من ان ننظر للالكترون وكانه جسيم يدور في مدار ذي نصف قطر محدد فان علم الميكانيكا الموجية يصف حركة الالكترون بدلالة الدالة الموجية [الشكل(1-15)] والتي نطلق عليها اسم الاوربيتال وهي تعتمد على الطاقة الكلية وعلى طاقته الكامنة واحداثيات موقعه (z،y،x) وطبيعة سلوك الالكترون الموجية هذه تجعل قدرتنا غير ممكنة على تحديد موقع الالكترون وزخمه (كمية تحركه) في الوقت نفسه. وقد صاغ هايزنبرغ المبدأ المعروف باسمه (مبدأ عدم الدقة) الذي ينص على انه لايمكن تحديد موقع جسيم وزخمه بدقة في الوقت ذاته فاذا تمكن من قياس احدهما بدقة زاد عدم اليقين في دقة قياس الاخر.

تمرين 1-6

ماذا يقصد بالحالة المثارة للذرة ؟ وماذا يحدث للالكترون خلالها ؟



(أ)



(ب)

الشكل 1-15

الحركة الموجية للالكترون.

وحيث انه لايمكن رسم مسار للالكترونات فأن افضل مانفعله هو التحدث عن الاحتمال لايجاد الالكترون في موقع معين داخل الذرة ويعتبر احتمال ايجاد الالكترون في نقط متعددة داخل ذرة معضلة رياضية في غاية التعقيد. وتحل ميكانيكا الكم هذه المعضلة بوصفها الالكترون بانه كما لو كان موجة. وفي الحقيقة فأن الالكترونات تظهر خواصاً موجية عند بعض الظروف، اذا ان حزمة الالكترون المتحركة بسرعة مثلاً، تظهر حيود وهي خاصية مميزة للحركة الموجية.

وللتعرف على اي الكترون في ذرته فان حل المعادلة الموجية ومعرفة قيم الدالة الموجية فانه يتطلب تقديم ثلاثة اعداد كم وهذه اعداد حقيقية تتعلق بطاقة وموضع الالكترون المحتمل وشكل السحابة الالكترونية ويجب تعيين عدد كم رابع اخر للالكترون لان اعداد الكم الثلاثة الناتجة نظرياً من حل معادلة شرودنكر لاتكفي لتفسير جميع الخواص المشاهدة للالكترونات في الذرات. لذا تم ادخال عدد الكم الرابع ليسد هذا النقص وسمي بعدد الكم المغزلي لان الالكترون يمكن تصوره كما لو كان يغزل حول محوره في اثناء تحركه حول النواة ويوضح عدد الكم الرابع اتجاه الغزل .

1 - 16 اعداد الكم

لمعرفة الطريقة التي سيتم ترتيب الالكترونات بها يجب علينا أن نتفحص مستويات الطاقة في الذرة بدراسة اعداد الكم الاتية :

1–16–1 عدد الكم الرئيسي n

تترتب مستويات الطاقة في الذرة على شكل مستويات رئيسية يحددها عدد الكم الرئيسي وكلما زادت قيمة n ازدادت طاقة المستوى ومعدل المسافة التي تفصله عن النواة، وتحدد قيمة n حجم المستوى وتأخذ قيم n الاعداد الصحيحة 1 و 2 و 3 .....الخ .

1–16–2 عدد الكم الثانوي (الزخم الزاوي) ℓ

يحدد شكل السحابة الالكترونية التي يحتمل وجود الالكترون فيها والناتجة من حركة الالكترون حول النواة. ان كل مستوى رئيسي nيتكون من واحد أو اكثر من المستويات الفرعية (الثانوية) ويكون عدد المستويات الثانوية في اي مستوى رئيسي مساوٍ الى عدد الكم الرئيسي n وبذلك فان n = 1 يتكون من مستوى ثانوي واحد من

تمرين 1-7

كيف استطاعت ميكانيكية الكم من تفسير وجود الالكترون في موقع معين في الذرة .

الطاقة هو s. أما المستوى الرئيسي الثاني n = 2 يحتوي على مستويين ثانويين من الطاقة هما s و p والمستوى الرئيسي الثالث n =3 يحتوي ثلاثة مستويات طاقة ثانوية هي s وp وd وكذلك المستوى الرئيسي من الطاقة الرابع n = 4 يحتوي اربعة مستويات ثانوية من اعداد الكم هما s وp وd وf . وتقابل كل قيمة من قيم n قيمة محددة لعدد الكم الثانوي ℓ وهي الاعداد الصحيحة المبتدئة بالصفر والمنتهية بـ (n-1) فاذا كانت n =1 فان ℓ سوف تبدأ بالصفر وتنتهي (1-1) اي بصفر. لذلك فان هناك قيمة واحدة ℓ = صفر اما اذا كانت قيمة n = 2 فانها سوف تبدا بالصفر وتنتهي (1-2) اي بواحد لذلك هناك قيمتان لـ ℓ هما صفر وواحد وهكذا عندما n = 3 فهناك ثلاث قيم هي 0، 1، 2 وعندما n =4 فهناك اربع قيم هي 0، 1، 2، 3 وهكذا (الجدول 1-1).

الجدول (1-1) قيم ℓ ورموز المستويات الثانوية الدالة عليها						
قيمة ℓ	0	1	2	3	4	5
الحرف الدال عليها	s	p	d	f	g	h

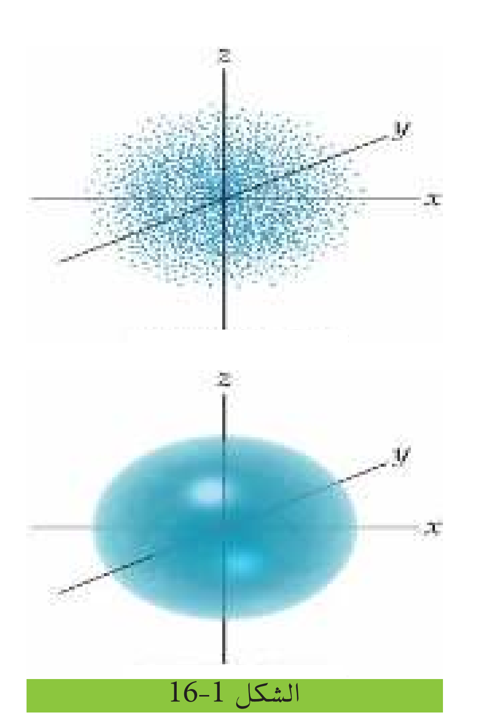
وفي دراستنا سوف نهتم فقط بالمستويات الثانوية s ،p ،d ،f لانها الوحيدة التي تكون مشغولة بالالكترونات في الذرات في وضعها الطبيعي (في مستواها المستقر Ground state)ولتحديد المستوى الثانوي من اي مستوى رئيسي بطريقة رمزية تكتب قيمة n للمستوى الرئيسي ثم الحرف المخصص للمستوى الثانوي فمثلاً المستوى الثانويs من المستوى الرئيسي الثاني يوضع له الرمز2sوتكون له قيم (ℓ= 0، n = 2) والمستوى الثانوي d من المستوى الرئيسي الثالث هو 3d وتكون لـه قيم الكـم (ℓ = 2 ، n = 3) وهكذا.

1-16-3 عدد الكم المغناطيسي mℓ

يمكن للاوربيتالات الذرية ان تتخذ الشكل نفسه حول النواة لكن باتجاهات مختلفة ويشير عدد الكم المغناطيسي الى اتجاه الاوربيتال حول النواة حيث يتكون كل مستوى ثانوي من اوربيتال او اكثر. وقد استخدم هذا العدد في تفسير ظهور خطوط اضافية في طيف الذرة عندما توضع في مجال مغناطيسي . فالتوزيع الفراغي لالكترون s كروياً متماثلاً اي ان احتمال وجوده يكون متماثلاً في جميع الاتجاهات من النواة [الشكل(1-16)] ومن ناحية اخرى فان احتمال وجود الكترون p في بعض اتجاهات من النواة، يكون اكثر منه في الاخرى وفي الحقيقة يكون احتمال التوزيع بالنسبة لالكترون p على هيئة فصين منتشرين (diffuse) الى حد ما، واحد على كل جانب من النواة [الشكل(1-17)] ويتكون مستوى p من ثلاثة اوربيتالات

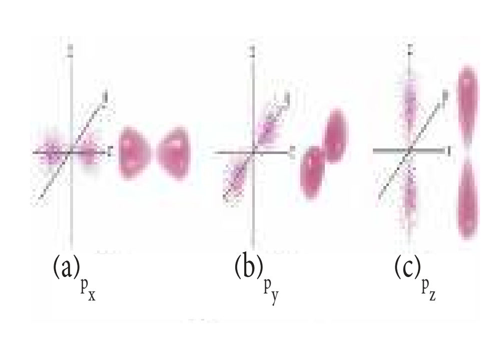
هل تعلم

اختيرت الحروف s،p،d،f من الحروف الاولى للمتواليات sharp الحادة و principal الرئيسية و diffuse المنتشرة و fundamental الاساسية وهذه الكلمات تمثل اشكال الخطوط الخاصة بالاطياف الخطية التي ترتبط بانتقالات الطاقة.



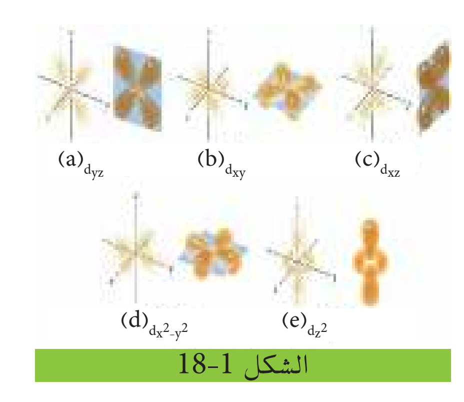
الشكل 1-16

مستوى ثانوي من s



الشكل 1-17

مستويات ثانوية من p .



الشكل 1-18

مستويات ثانوية من d.

اما المستوى الثانوي d فيتكون من خمسة اوربيتالات والمستوى الثانوي f من سبعة اوربيتالات ويكون توزيعها الفراغي اكثر تعقيداً الى حد كبير [الشكل(1-18)] ويقابل كل قيمة من قيم ℓ عدد من قيم عدد الكم المغناطيسي هي الاعداد الصحيحة الموجبة والسالبة فعندما ℓ = 0 فان هناك قيمة لـ mℓ واحدة وهي صفر اما عندما تكون ℓ =1 فان قيم mℓ هي (-1، 0، +1) واذا كانت قيمة ℓ=2 فان قيم mℓ هي (-2، -1، 0، +1، +2) واذا كانت قيمة ℓ=3 فان قيم mℓ هي(-3، -2، -1، 0، +1، +2، +3) ويلخص الجدول(1 - 2) قيم اعداد الكم الرئيسية والثانوية والمغناطيسية .

الجدول (1-2) قيم اعداد الكم الرئيسية والثانوية والمغناطيسية

عدد الكم الرئيسي n	عدد الكم الثانوي (ℓ)	رمزه	عدد الكم المغناطيسي mℓ	عدد الاوربيتالات في المستوى الثانوي
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	-1 ، 0 ، +1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	-1 ، 0 ، +1	3
	2	3d	-2 ، -1 ، 0 ، +1 ، +2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	-1 ، 0 ، +1	3
	2	4d	-2 ، -1 ، 0 ، +1 ، +2	5
	3	4f	-3 ، -2 ، -1 ، 0 ، +1 ، +2 ، +3	7

1-16-4 عدد الكم المغزلي

اوضحنا سابقاً انه هناك اوربيتال واحد للمستوى الثانوي s وثلاثة اوربيتالات للمستوى الثانوي p وخمسة للمستوى الثانوي d وسبعة للمستوى الثانوي f وحيث ان هذه المستويات الثانوية يمكنها ان تستوعب 2 و 6 و 10و 14 الكترون على التوالي فانه يتبع ذلك ان أي اوربيتال يمكن له ان يستوعب الكترونين ولكن تختلف الالكترونات في نفس الاوربيتال بأمر واحد مهم وهو ان لها دوراناً مغزلياً متضاداً . ويأتي السبب في الحديث عن الدوران المغزلي للالكترون من مشاهدات السلوك المغناطيسي للمواد ويمكن الحصول على معلومات عن السلوك المغناطيسي للذرات المنفردة، عن طريق تجربة أوتوسترون ottostron

وفي هذه التجربة [الشكل(1-19)] امررت حزمة من ذرات الفضة المتعادلة (الناتجة من تبخير الفضة) بين قطبين مغناطيسين وقد وجد ان الحزمة تنفلق الى حزمتين منفصلتين اي ان نصف الذرات تنحرف في اتجاه معين وينحرف الباقي بالاتجاه المقابل ولتفسير هذه المشاهدة يعتبر ان كل الكترون يسلك مثل مغناطيس دقيق ويمكن التفسير بأن هذه المغناطيسية تنتج من الدوران المغزلي للشحنة السالبة وذلك لانه من المعروف أن الدوران المغزلي لأي شحنة يولد مجال مغناطيسي وانه يوجد اتجاهان للدوران المغزلي متضادين لذا نتوقع ان يجذب كل الكترون الاخر ولكن الذي يبطل عمل هذا التجاذب بين الكتروني الاوربيتال التنافر في شحنتيهما. وبما ان حركة دوران الالكترونين محصورة في أتجاهين فقط فان هناك قيمتين لعدد الكم المغزلي ms وهما 1/2+ و 1/2- .



الشكل1-19

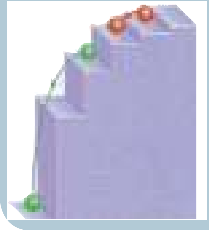
تجربة اوتوسترون

ونستطيع ان نلخص الصفات المميزة لوصف الالكترون في الذرة بالاتي :-

1. عدد الكم الرئيسي n تدل هذه الصفة على نظام ترتيب الالكترونات بزيادة المسافة عن النواة.
2. عدد الكم الثانوي ℓ وتصف نوع الاوربيتال الذي يشغله الالكترون من حيث تماثل توزيعه الفراغي (فمثلاً يكون للاكترون s توزيعات كروية متماثلة ويكون للالكترونات p توزيعات متماثلة على طول اتجاهات منفصلة في الفراغ) .
3. عدد الكم المغناطيسي mℓ وتحدد هذه الصفة اي اوربيتال من اوربيتالات المستوى الثانوي الذي يحتمل وجود الالكترون فيه .
4. عدد الكم المغزلي ms وتحدد هذه الصفة اياً من الاتجاهين الممكنين للدوران المغزلي الذي يقوم به الالكترون .
5. وحينما تحدد الصفات الاربع المميزة بالنسبة للالكترون في ذرة معينة فاننا سوف نكتشف انه لايمكن ان يوجد في نفس الذرة الواحدة الكترون اخر له مجموعة مماثلة لتلك الخواص المميزة الاربع ويعرف هذا التحديد الجوهري بمبدأ الاستثناء لباولي (Puli exclusion principle) والذي ينص على انه لايمكن لالكترونين في نفس الذرة ان يكون لهما القيم نفسها لكل اعداد الكم الاربعة .

هل تعلم

لو شبهنا مستويات الطاقة الرئيسية حول الذرة بدرج فانه لا يكون درج منتظم الابعاد ، بل ان المسافات تكون جداً بعيدة في بداية الامر ثم تقل تدريجياً كلما ابتعدت هذه المستويات عن النواة.



1 - 17 كيفية كتابة الترتيب الالكتروني

لغرض كتابة الترتيب الالكتروني لأية ذرة يجب معرفة العدد الذري لتلك الذرة حيث ان عدد الكترونات الذرة يساوي عددها الذري (عدد البروتونات) في حالة تعادلها كهربائياً. كذلك ينبغي ان نعرف ان العملية الاساسية في كتابة البنية الالكترونية للذرة هو ان نبدأ بملء الاوربيتالات بالالكترونات من الاقل طاقة ثم الاكثر طاقة وهكذا حيث تكون مرتبة كما يأتي :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

وفي حالة المستويات الثانوية التي تحتوي اكثر من اوربيتال واحد مثل المستويات (p و d و f) تدخل الالكترونات بصورة منفردة في هذه الاوربيتالات تجنباً للتنافر الكهربائي بين شحناتها وذلك حسب (قاعدة هُند Hund's) التي تنص على انه لايحدث ازدواج بين الكترونين في مستوى الطاقة الثانوي إلا بعد ان تشغل اوربيتالاته فراداً اولاً. حتى اذا اصبحت جميع الاوربيتالات للمستوى الثانوي محتوية على الكترون واحد في كل منها كما في المستوى الثانوي p^3 [↿ | ↿ | ↿] عندها يدخل الالكترون الرابع ليزدوج مع احد الالكترونات التي سبقته في اشغاله احد الاوربيتالات ليصبح ذلك الاوربيتال مملؤاً كما في المستوى الثانوي p^4 [⥮ | ↿ | ↿] وللتغلب على التنافر بين شحنتي الالكترونين ضمن الاوربيتال الواحد يرمز للالكترونين بسهمين متعاكسين.

مثال 1 - 1 :

اكتب الترتيب الالكتروني للعناصر الاتية:

$_{23}V$ ، $_{19}K$ ، $_{18}Ar$

الحــــل :

$_{18}Ar$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$		
$_{19}K$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^1$	
$_{23}V$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^3$

تمرين 1-8

اكتب الترتيب الالكتروني للعناصر الاتية : $_{30}Zn$ ، $_{20}Ca$

لو لاحظنا في المثال السابق للعناصر ان $_{23}V$ ، $_{19}K$ ان ترتيب الالكترونات الثمانية عشر الاولى لهما ($1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$) وهذا الترتيب الالكتروني للاركون لذا بامكاننا تبسيط هذا الترتيب والتراتيب المماثلة بكتابة الرمز [Ar] ولذلك سنكتب ترتيب الثمانية عشر الكترون الاولى من البوتاسيوم $_{19}K$ والفناديوم $_{23}V$ وكذلك للعناصر التي بعدها ولغاية [Kr] كالاتي:

$_{19}K$ [Ar] $4s^1$

$_{23}V$ [Ar] $4s^2$ $3d^3$

مثال 1 - 2 :

اكتب الترتيب الالكتروني للعناصر $_{24}Cr$ ، $_{29}Cu$

الحـــــل :

$_{24}Cr$ [Ar] $4s^2$ $3d^4$

نلاحظ هنا ان المستوى d يحتاج الى الكترون كي يصبح نصف مشبع وان الذرات عندما تكون مستوياتها الثانوية نصف ممتلئة او ممتلئة تكون اكثر استقراراً لذلك نكتب الترتيب لها كالاتي:

$_{24}Cr$ [Ar] $4s^1$ $3d^5$

اما $_{29}Cu$

$_{29}Cu$ [Ar] $4s^2$ $3d^9$

لذلك نكتبها كالاتي :

$_{29}Cu$ [Ar] $4s^1$ $3d^{10}$

مثال 1 - 3 :

اكتب الترتيب الالكتروني : $_{36}Kr$ ، $_{47}Ag$

الحـــــل :

$_{36}Kr$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$

او [Ar] $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$

$_{47}Ag$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$ $5s^1$ $4d^{10}$

او [Kr] $5s^1$ $4d^{10}$

مثال 1 - 4 :

عين قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من الذرات الاتية:

$_{3}Li$ ، $_{17}Cl$ ، $_{23}V$ ، $_{54}Xe$

الحـــــل :

$_{3}Li$ $1s^2$ $2s^1$

$n = 2$ لان الترتيب الالكتروني انتهى بالمستوى الرئيس الثاني 2

$\ell = 0$ لان الترتيب الالكتروني انتهى بالمستوى الثانوي s

$m\ell = 0$ لان الالكترون الاخير يقع في المستوى الثانوي s 1

$ms = +1/2$ لان الالكترون الاخير يدور باتجاه عقرب الساعة (الالكترون الاول من الاوربيتال).

تمرين 1-9

عين قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من الذرات الاتية :

$_{27}Co$ ، $_{56}Ba$ ، $_{53}I$

$_{17}Cl\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

n = 3 لان الترتيب انتهى بالمستوى الرئيسي الثالث 3

ℓ = 1 لان الترتيب انتهى بالمستوى الثانوي p

mℓ = 0 لان الالكترون الاخير يقع في الاوربيتال الذي قيمة ℓ = صفر

+1 0 -1

⥮	⥮	↿

ms = -1/2 لان الالكترون الاخير هو الالكترون الثاني في الاوربيتال.

$_{23}V\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$

n = 3 لان اعلى مستوى رئيسي يحتوي على الكترونات هو الثالث

ℓ = 2 لان الترتيب الالكتروني انتهى بالمستوى الثانوي d

mℓ = 0 لان الالكترون الاخير يقع في الاوربيتال الذي فيه mℓ = 0

+2 +1 0 -1 -2

↿	↿	↿		

ms = +1/2 لان الالكترون الاخير هو الالكترون الاول في الاوربيتال .

$_{54}Xe\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$

n = 5 لان اعلى مستوى رئيسي يحتوي على الكترونات هو الخامس

ℓ = 1 لان الترتيب الالكتروني انتهى بالمستوى الثانوي p

mℓ = -1 لان الالكترون الاخير يقع في الاوربيتال الذي قيمة mℓ = -1

+1 0 -1

⥮	⥮	⥮

ms = -1/2 لان الالكترون الاخير هو الالكترون الثاني في الاوربيتال .

تمرين 1-10

اكتب اعداد الكم الاربعة للالكترون ما قبل الاخير لكل من الذرات الاتية :

$_{26}Fe$ ، $_{36}Kr$ ، $_{55}Cs$

مثال 1 - 5 :

اكتب اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من الايونات الاتية :

$_{20}Ca^{2+}$ ، $_{9}F^{-}$

الحـــــل :

F^- ايون الفلوريد هو ذرة فلور اكتسبت الكتروناً اذا اصبح عدد الكتروناته 10

$_{9}F^{-}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

n = 2 لان اعلى مستوى رئيسي يحتوي على الكترونات هو الثاني

ℓ = 1 لان الترتيب الالكتروني انتهى بالمستوى الثانوي p

mℓ = -1 لان الالكترون الاخير يقع في الاوربيتال الذي قيمة له mℓ = -1

+1 0 -1

⥮	⥮	⥮

ms = -1/2 لان الالكترون الاخير هو الالكترون الثاني في الاوربيتال .

تمرين 1-11

اكتب الترتيب الالكتروني للايونات الاتية : $_{3}Li^{+1}$ ، $_{8}O^{=}$

اما Ca^{2+} ايون الكالسيوم هو ذرة كالسيوم فقدت الكترونين اذا اصبح عدد الالكترونات 18

$_{20}Ca^{2+}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$

$n = 3$ لان اعلى مستوى رئيسي يحتوي على الكترونات هو الثاني

$\ell = 1$ لان الترتيب الالكتروني انتهى بالمستوى الثانوي p

$m\ell = -1$ لان الالكترون الاخير يقع في الاوربيتال الذي قيمة له $m\ell = -1$

+1 0 -1

⇅	⇅	⇅

$ms = -1/2$ لان الالكترون الاخير هو الالكترون الثاني في الاوربيتال الاخير

مثال 1 - 6 :

قارن بين اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من ذرتي عنصر $_{3}Li$ و $_{11}Na$

الحـــل :

$_{3}Li$ $1s^2$ $2s^1$

$n = 2$

$\ell = 0$

$m\ell = 0$

$ms = +1/2$

$_{11}Na$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$

$n = 3$

$\ell = 0$

$m\ell = 0$

$ms = +1/2$

الفرق فقط بالمستوى الرئيسي .

تمرين 1-12

قارن بين اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من ذرتي عنصر $_{13}Al$ ، $_{14}Si$

مثال 1 - 7 :

اذا كانت للالكترون الاخير لذرة عنصر ما اعداد الكم الاربعة الاتية

$n = 3$ ، $\ell = 2$ ، $m\ell = +1$ ، $ms = -1/2$

فما العدد الذري لهذا العنصر ؟

الحـــل :

$n = 3$ المستوى الرئيسي سيكون الثالث

$\ell = 2$ المستوى الثانوي هو المستوى d ويحتوي على خمس اوربيتالات

تمرين 1-13

اذا كانت للالكترون الاخير لذرة عنصر ما اعداد الكم الاربعة الاتية :

$n=4$ ، $\ell = 1$ ، $m\ell = 0$ ، $ms = -1/2$

اكتب الترتيب الالكتروني لهذه الذرة وما العدد الذري لها .

$m\ell = +1$

يقع في الاوربيتال المؤشر بحرف X

+2	+1	0	-1	-2
	X			

$ms = -1/2$ هو الالكترون الثاني

+2	+1	0	-1	-2
⥮	⥮	↿	↿	↿

اذن من المعلومات السابقة المستوى الثانوي الاخير في الترتيب الالكتروني سوف ينتهي بالمستوى الثانوي 3d والذي يحتوي على سبعة الكترونات فاذن يصبح الترتيب الالكتروني للمستويات الثانوية في ذرة العنصر هذه هي :

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 4s^2 \quad 3d^7$

وبجمع عدد الالكترونات فوق المستويات الثانوية في الترتيب الالكتروني فان قيمة المجموع تمثل العدد الذري لهذا العنصر

اذن

العدد الذري = 27

تمرين 1-14

اكتب الترتيب الالكتروني لذرة $_5B$ ثم اكتب اعداد الكم لجميع الالكترونات فيها .

مثال 1 - 8 :

اكتب الترتيب الالكتروني لذرة $_{25}Mn$ ثم اكتب اعداد الكم لألكترونات المستوى الثانوي الاخير لها .





الحـــل :

$_{25}Mn \qquad 1s^2 \;\; 2s^2 \;\; 2p^6 \;\; 3s^2 \;\; 3p^6 \;\; 4s^2 \;\; 3d^5$

+2	+1	0	-1	-2
↿	↿	↿	↿	↿

ms	mℓ	ℓ	n	الألكترون
اعداد الكم				
+1/2	+2	2	3	الأول
+1/2	+1	2	3	الثاني
+1/2	0	2	3	الثالث
+1/2	-1	2	3	الرابع
+1/2	-2	2	3	الخامس

1-1 صف نموذج لانبوبة التفريغ الكهربائي مع الرسم، واشرح اكتشاف الالكترون.

2-1 ما خواص اشعة القناة .

3-1 ماذا تعني الرموز (Z و A)

4-1 اشرح ظاهرة التاثير الكهروضوئى . وبين تفسير اينشتاين لهذه الظاهرة . وماذا اضفى هذا التفسير على طبيعة الضوء .

5-1 ماذا يحدث للالكترون عند اكتسابه طاقة .

6-1 ما اهمية تعريض انبوبة التفريغ الكهربائي للمجالين المغناطيس والكهربائي عند دراسة خواص الالكترونات والبروتونات .

7-1 تكلم عن تجربة مليكان وما اهمية ما توصل اليه .

8-1 كيف اكتشف رذرفورد نواة الذرة . وما العلاقة بين حجم الذرة ونواتها .

9-1 بين الاختلاف بين

أ- نموذج رذر فورد وثومسون حول البناء الذري .

ب- نموذج رذر فورد وبور حول البناء الذري .

ج- اشكال المستويات الرئيسية عند بور ونظرية الكم .

د- طيف الانبعاث الخطي والمستمر .

10-1 اشتق العلاقة الرياضية $\lambda = \frac{h}{p}$ بالاستناد الى معادلتي بلانك واينشتاين .

11-1 ما الفرق بين المستوى الثانوي والاوربيتال؟ وما عدد الاوربيتالات في المستويات الرئيسية الاربعة الاولى.

12-1 ما المقصود بتردد الموجة ؟ ما وحدات التردد ، ثم اذكر العلاقة الرياضية بين التردد والطول الموجي .

13-1 اشرح تجربة اوتوسترون ، وبين اهميتها .

14-1 ماذا تفترض نظرية الكم .

15-1 علل الاتي

أ- عدم تنافر الالكترونين الموجودين في نفس الاوربيتال .

ب- تعتبر تجربة مليكان مكملة لتجربة ثومسون.

ج- يتسع الغلاف الثانوي s لالكترونين فقط اما المستوى الثانوي p فيتسع لستة الكترونات فقط .

د- لا يمكن تعيين موقع وزخم الالكترون في الذرة بدقة عالية في ان واحد .

هـ- امتلاء المستوى الثانوي 3p بالالكترونات بعد المستوى الثانوي 3s .

و- جذب النواة على الالكترون الاقرب اليها اشد.

16-1 عرف اعداد الكم الاربعة (n ، ℓ ، $m\ell$ ، ms) وماذا تستفيد من كل منها .

17-1 ارسم شكل الاوربيتال عندما تكون قيمة $\ell = 0$ وعندما تكون قيمة $\ell = 1$.

18-1 ماذا نعني بكل مما يأتي .

أ- الفوتون .

ب- طول الموجة .

ج- الصفة المزدوجة للالكترون .

19-1 بماذا يستفاد من قاعدة هوند في الترتيب الالكتروني .

20-1 بين :

أ- مبدأ هايزنبرغ .

ب- مبدأ الاستثناء لباولي .

ج- كيف يمكن للذرة ان تصدر فوتوناً .

د- كيف استطاع شرودنكر من تفسير طيف الذرات التي لها عدد ذري اعلى من الهيدروجين .

21-1 ما قيم اعداد الكم الرئيسية والثانوية والمغناطيسية في المستويات الرئيسية الاتية (الثالث و الرابع) .

22-1 اذا علمت ان قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من الذرات (أ و ب و ج) على التوالي .

أ-

$n = 4 \quad \ell = 2 \quad m\ell = +1 \quad ms = -1/2$

ب-

$n = 2 \quad \ell = 0 \quad m\ell = 0 \quad ms = +1/2$

ج-

$n = 3 \quad \ell = 1 \quad m\ell = -1 \quad ms = -1/2$

اكتب الترتيب الالكتروني للذرات (أ و ب و ج) وما العدد الذري لكل منها .

23-1 اذكر عنصرين على الاقل ينتهي توزيعها الالكتروني الاخير بالمستويات $s^2\ d^6$.

24-1 اكتب الترتيب الالكتروني للايونات الاتية

$_{29}Cu^{+2}$ ، $_{29}Cu^{+1}$

25-1 اكتب الترتيب الالكتروني للذرات والايونات الاتية

$_{79}Au$ ، $_{34}Se$ ، $_{16}S^{=}$ ، $_{37}Rb$ ، $_{50}Sn$

26-1 قارن بين اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير لكل من ذرات العناصر الاتية

$_{38}Sr$ ، $_{21}Sc$ ، $_{20}Ca$

27-1 اكتب الترتيب الالكتروني لذرة ($_9F$) ثم اكتب اعداد الكم لجميع الالكترونات فيها وبين المبدأ الذي يتوافق من خلال ملاحظاتك لقيم اعداد الكم للالكترونات .

28-1 عين قيم اعداد الكم الاربعة للالكترونات الموجودة في المستوى الرئيسي الاخير لكل من الذرات الاتية

$_4Be$ ، $_{15}P$

29-1 عين قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير فقط لكل من الذرات الاتية

$_{78}Pt$ ، $_{35}Br$ ، $_{19}K$

30.1 اختر الاجابة الصحيحة مما يأتي :

1 - عند تقريب قطب باحث عن الشمال لمغناطيس على الاشعة الكاثودية فأن الخط المضيء تتقوس الى :

أ - الاسفل

ب - الاعلى

ج - لاتتأثر

2 - كتلة الكترون واحد تساوي :

أ - 1.76×10^{11} C/kg

ب - 1.6×10^{-19} e

ج - 9.1×10^{-31}kg

3. ينسب اكتشاف النيترون الى العالم :

أ - ثومسون

ب - هنري موزلي

ج - جيمس شادويك

4. يتناسب طول الموجة الضوئية مع ترددها تناسباً

أ - طرديا

ب - عكسيا

ج - متساويا

5. في ظاهرة التأثير الكهروضوئي اذا تجاوز الاشعاع القيمة الدنيا للانبعاث :

أ - يزداد عدد الالكترونات المنبعثة

ب - يقل عدد الالكترونات المنبعثة

ج - تزداد الطاقة التي يحملها الالكترون

6. عدد الكم الذي يحدد شكل السحابة الالكترونية هو :

أ - الرئيسي.

ب - الثانوي.

ج - المغناطيسي.

7. قطر الذرة اكبر من قطر نواتها بمقدار

أ - 1000 مرة.

ب - 10000 مرة.

ج - 100000 مرة.

8. اذا كانت قيمة n=2 فانه هناك :

أ - قيمة واحدة محددة لعدد الكم الثانوي = صفر.

ب - قيمتان محددة لعدد الكم الثانوي = صفر و1

ج - ثلاث قيم محددة لعدد الكم الثانوي = صفر و 1 و 2.

9. المبدأ الذي ينص على انه لايمكن لالكترونين في نفس الذرة ان يكون لهما قيم واحدة لكل اعداد الكم الاربعة هو:

أ - مبدأ عدم الدقة لهايزنبرغ.

ب - مبدأ الاستثناء لباولي.

ج - مبدأ قاعدة هند.

10. اذا انتهى التوزيع الالكتروني بالمستوى الثانوي $2p^6$ فهناك احتمال:

أ - ان تكون ذرة عنصر واحد فقط وهو عنصر $_{10}Ne$.

ب - ان تكون هناك ذرتي عنصر وهما $_9F$ و $_{10}Ne$

ج - ان يكون هناك اكثر من ذرة عنصر بالاضافة الى $_{10}Ne$ وهي العناصر التي فقدت او اكتسبت الكترونات ليصبح ترتيبها مثل ذرة عنصر $_{10}Ne$.

11. اذا انتهى التوزيع الالكتروني لذرة عنصر ما $4s^2\ 3d^5$ فان اعداد الكم الاربعة للالكترون الاخير تكون:-

أ - $n = 3 \quad \ell = 2 \quad m\ell = -2 \quad ms = +\frac{1}{2}$

ب - $n = 4 \quad \ell = 2 \quad m\ell = +2 \quad ms = +\frac{1}{2}$

ج - $n = 4 \quad \ell = 2 \quad m\ell = -2 \quad ms = +\frac{1}{2}$

12 . إذا كانت قيم إعداد الكم الأربعة للإلكترون الأخير في ذرة عنصر ماهي

$n = 3 \quad \ell = +1 \quad m\ell = 0 \quad ms = +\frac{1}{2}$

فأن العدد الذري للعنصر يكون :-

أ - 12.

ب - 13.

ج - 14.

13 . اذا كانت قيم اعداد الكم الاربعة للالكترون ماقبل الاخير في ذرة عنصرما هي

$n = 2 \quad \ell = 1 \quad m\ell = 0 \quad ms = -\frac{1}{2}$

فان العدد الذري للعنصر يكون:

أ - 9.

ب - 10.

ج - 11.

14 . الترتيب الالكتروني لذرة عنصر كانت

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

فأن اعداد الكم الاربعة للالكترونات الموجودة في المستوى الثانوي $3p^3$ سوف تختلف فقط

أ - عدد الكم الثانوي.

ب - عدد الكم المغناطيسي.

ج - عدد الكم المغزلي.

15 . اعداد الكم الاربعة للالكترونات الموجودة في المستوى الثانوي $4s^2$ سوف تختلف فقط في:

أ - عدد الكم الثانوي.

ب - عدد الكم المغناطيسي.

ج - عدد الكم المغزلي.

16 . اعداد الكم الاربعة للالكترونات الموجودة في المستوى الثانوي $5p^6$ سوف تختلف فقط في:

أ - عدد الكم الثانوي والمغزلي.

ب - عدد الكم الثانوي والمغناطيسي.

ج - عدد الكم المغناطيسي والمغزلي.

17. افترض بور في نظريته أن الالكترونات تدور في :

أ - مدارات ذات حجم ثابت وطاقة ثابتة.

ب - مدارات ذات حجم ثابت وطاقة متغيرة.

ج - مدارات ذات حجم متغير وطاقة ثابتة.

18. في انبوبة التفريغ الكهربائي تسمى الجسيمات الموجبة التي تنزلق من خلال الثقب الى منطقة خلف الكاثود.

أ - بالاشعة الكاثودية.

ب - باشعة القناة.

ج - باشعة x

19. اذا فرضنا ان الذرة تشمل نواتها بروتونات فقط فهذا يعني :

أ - لا يوجد اختلاف في العدد الذري لجميع ذرات العناصر.

ب - لا يوجد اختلاف في عدد الكتلة لجميع ذرات العناصر.

ج - لا يوجد اختلاف في عدد الكتلة لجميع ذرات العنصر الواحد.

20. افترض بلانك عندما كان يدرس ظاهرة انبعاث الضوء من الاجسام الساخنة:

أ - ان الاجسام الساخنة تطلق الطاقة الكهرومغناطيسية على شكل موجات.

ب - ان الاجسام الساخنة تطلق الطاقة الكهرومغناطيسية على شكل كميات صغيرة محددة.

ج - ان الاجسام الساخنة تطلق الطاقة الكهرومغناطيسية على شكل كميات صغيرة مستمر.

21. تكون الذرة في حالة استثارة:

أ - عندما تكون طاقة الذرة بالمستوى المستقر

ب - عندما يصبح مستوى الطاقة الكامنة في الذرة اعلى من المستوى المستقر.

ج - عندما تفقد الطاقة في شكل اشعة كهرومغناطيسية (فوتون).

22. عدد الكم الذي يشير الى اتجاه الاوربيتال حول النواة هو :

أ - عدد الكم الثانوي.

ب - عدد الكم المغناطيسي.

ج - عدد الكم المغزلي.

23. عدد الكم الرئيسي تكون قيمته مساوية دائماً لعدد :

أ - المستويات الثانوية.

ب - الاوربيتالات.

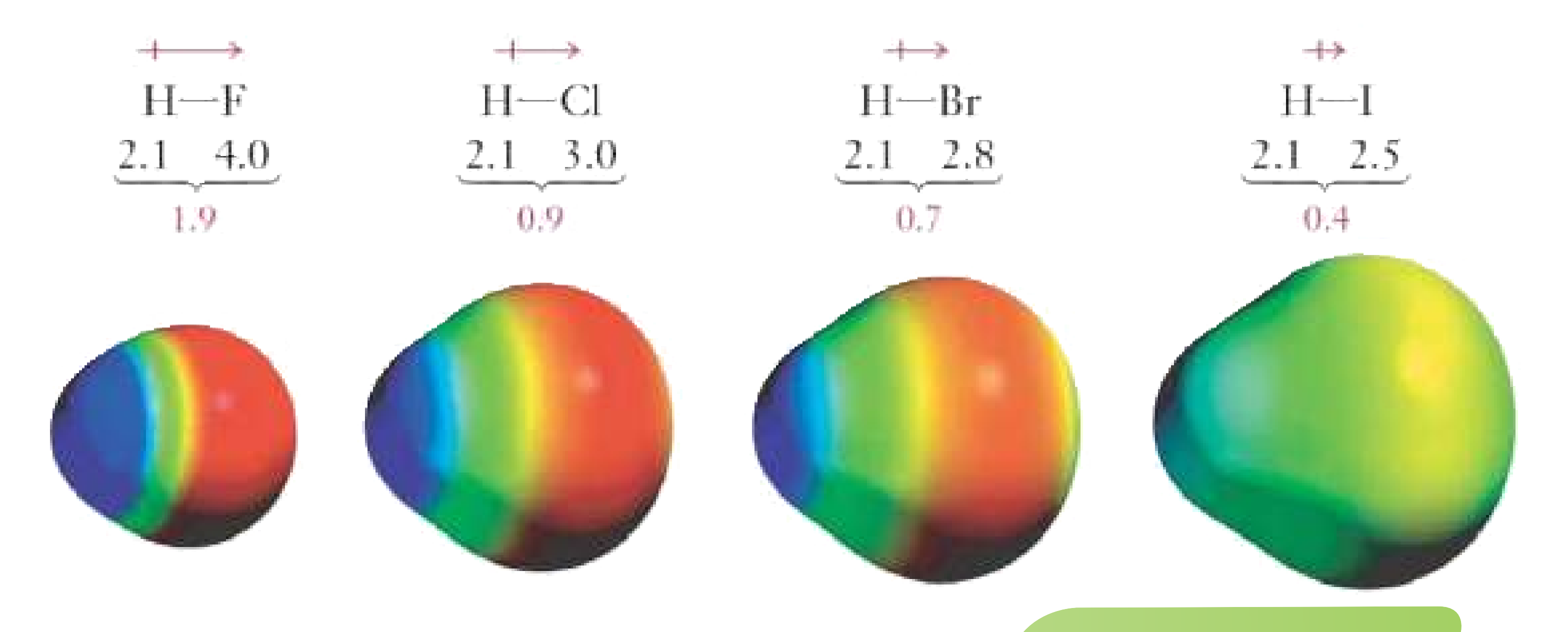
ج - الالكترونات.

24. يدور الالكترون في مدار ثابت اي ذي قطر محدد وطاقة محددة (حسب فرض بور) ونتيجة دورانه هذا :

أ - يبعث طاقة

ب - يمتص طاقة

ج - لا يبعث طاقة.



الفصل الثاني

2

قوى الترابط والاشكال الهندسية للجزيئات

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب ان :-

- يفهم لماذا تتحد الذرات فيما بينها ويدرك معنى الآصرة الكيميائية وأنواعها.
- يستوعب العوامل التي تحدد نوع الآصرة ويعرف كيف تتحد الذرات فيما بينها.
- يحدد خواص المركبات الأيونية ويميز بين صفاتها وصفات المركبات التساهمية.
- يدرك انعدام وجود الجزيئات في المركبات الأيونية.
- يستوعب مفهوم التهجين الأوربيتالي وأنواعه.
- يدرك مبدأ ظاهرة الرنين وتأثيره على فاعلية بعض المركبات التساهمية.
- يرسم الأشكال الهندسية المجسمة لبعض الجزيئات.
- يفرق بين أواصر سيكما و أواصر باي.

1-2 مقدمة

أن جميع ذرات العناصر ما عدا ذرات الغازات النبيلة تمتلك نشاطاً كيميائياً متفاوتاً في الظروف العادية ويمكنها أن تدخل في تفاعلات كيميائية لتشبع مستوى الطاقة الأخير من خلال فقدان أو اكتساب أو مشاركة بالإلكترونات للوصول إلى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل (خامل).

يُعَدُّ التآصر الكيميائي (Chemical bonding) كيفية ارتباط الذرات أو الأيونات مع بعضها لتكوين الجزيئات التساهمية أو المركبات الأيونية أو غيرها أساساً في فهم ومتابعة سير التفاعلات الكيميائية المتنوعة والتي تؤدي إلى استحداث مركبات كيميائية جديدة تتزايد مع تقدم الأيام كهدف لتحسين حياة المجتمع الإنساني [الشكل (2-1)]. من أجل ذلك ولتيسير استذكار المفاهيم التي جرى التطرق اليها مسبقاً في الصف الرابع العلمي، دعنا نستعرض أهمها تواصلاً مع تقدمنا في دراسة الكيمياء. وهنا لابد أن تمر في مخيلتنا بعض التساؤلات العلمية المنطقية التي نحتاج إلى الإجابة عنها، لكي نستكمل الصورة العامة لكيفية حصول هذه الأواصر أو الارتباطات:

* كيف؟ ولماذا؟ ترتبط الذرات مع بعضها لتكوين الجزيئات المتعددة الذرات بسيطة كانت أم معقدة؟
* لماذا تمتلك المواد الكيميائية المختلفة صفات فيزيائية مختلفة عن بعضها مثل اللون ودرجة الأنصهار والغليان والحامضية والتوصيل الحراري والتوصيل الكهربائي والذوبانية في السوائل المختلفة ..... الخ؟
* لماذا تمتلك المواد الكيميائية صفات كيميائية متفاوتة من حيث مقاومتها لتأثير الحوامض والقواعد أو الكواشف الكيميائية المختلفة وتأثرها بدرجات الحرارة ؟

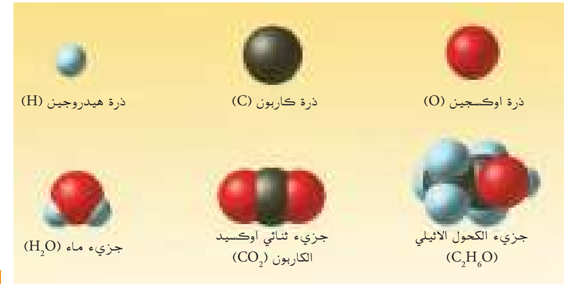
وأسئلة كثيرة غيرها تحتاج إلى إجابات علمية مناسبة لها لتعليل أسبابها، وبالتالي استقراء الحالات الأخرى التي يكون استقراؤها تحقيقاً لرغبة الإنسان وفضوله في كشف أسرار المعرفة العلمية. ولغرض تذكير الطلبة ببعض المفاهيم التي جرى التطرق إليها في السنة السابقة سنعيد استعراض بعض منها في البنود الأتية:-

1-1-2 التفاعل الكيميائي Chemical Reaction

أن التفاعل الكيميائي بين عنصرين هو تفاعل يحصل بين ذرات عنصرين لتشكيل جزيء مركب جديد يمتلك صفات كيميائية وفيزيائية تختلف تماماً عن صفات العناصر الداخلة في التفاعل وغايته تكوين أوربيتالات مشبعة بالالكترونات لبلوغ حالة الاستقرار الكيميائي. وهنالك عدد من الحقائق العلمية والملاحظات التي يجب

هل تعلم

ان عدد العناصر الموجودة فعلاً في الطبيعة هي 94 عنصراً أما العناصر المحضرة صناعياً فعددها ليومنا هذا 26 عنصراً بفعل جهود الكيميائيين في العالم ، اي ان عدد العناصر هي لحد الان 120 عنصراً . لكن المركبات الناتجة عنها ضمن فروع الكيمياء المتنوعة بالملايين وهي تتزايد مع الايام والسبب الرئيسي والاساس في ذلك هو طبيعة أرتباط الذرات مع بعضها لتكوين جزيئات مستقلة أو هياكل بلورية . اي ان الآواصر الكيميائية هي السلم الذي إذا أهتدى اليه الكيميائي في مختبره يستطيع تخليق مواد جديدة كما نشهد ذلك في حياتنا اليومية .



الشكل 1-2

التآصر الكيميائي

أن تبقى في ذهن الطلبة عند النظر في موضوع التفاعل الكيميائي وكما يأتي :

1. لا تدخل نوى ذرات العناصر كطرف في التفاعل الكيميائي، وكذلك الحال للأغلفة الإلكترونية الداخلية وأوربيتالاتها المشبعة والمستقرة.
2. يقتصر التفاعل الكيميائي على مشاركة الكترونات التكافؤ (Valence Electrons) الموجودة في أوربيتالات الغلاف الخارجي غير المشبع فقط.
3. ترتبط ذرات العناصر الداخلة في تكوين المركب بقوة ارتباط تتباين باختلاف العناصر المشاركة. ويتوقف ثبات أو ضعف الاواصر في المركب الناتج على طبيعة القوة الرابطة بين الذرات (الآصرة) وأهمها الكهرسلبية (Electronegativity) للذرات المشاركة.
4. عند تجزئة المركب إلى عناصره الأولية، أي فصل العنصرين عن بعضهما بأساليب كيميائية أو فيزيائية متنوعة وأعادتهما إلى هيئتي العنصرين يتطلب الأمر تفكيك القوة الرابطة (أي كسر الآصرة). وأن كسر الآصرة يحتاج إلى طاقة مساوية للطاقة التي انبعثت عند تكوينها.
5. عندما تتحد ذرات العناصر يتم أعادة الترتيب الالكتروني للأوربيتالات الذرية الخارجية غير المشبعة المشاركة وصولاً إلى حالة أكثر استقراراً، حيث تمتلك هذه الذرات عندئذ أوربيتالات جزيئية مشبعة.

2-1-2 رمز لويس وقاعدة الثمانية

عرفت من دراستك السابقة في الثالث متوسط ان الالكترونات في الغلاف الخارجي لذرة العنصر تترتب على وفق ترتيب (رمز) لويس بطريقة صورية بحيث يكتب رمز العنصر الكيميائي محاطاً بنقاط تمثل كل نقطة الكتروناً واحداً وكل نقطتين متجاورتين زوجاً الكترونياً . ويتم توزيع هذه النقاط على الجهات الاربعة المحيطة بالرمز بحيث لاتزيد على نقطتين في كل جهة .

تمرين 2-1

اكتب رمز لويس للذرات :

$_{16}S$ و $_{11}Na$ و $_{10}Ne$

مثال 2 - 1 :

اكتب رمز لويس لذرتي عنصري المغنيسيوم ($_{12}Mg$) والكلور ($_{17}Cl$) .

الحـــل :

الترتيب الالكتروني لذرة المغنيسيوم :

$_{12}Mg$: $1s^2$ $2s^22p^6$ $\underline{3s^2}$

لذا فرمز لويس لذرة المغنيسيوم هو : $\cdot Mg \cdot$

الترتيب الالكتروني لذرة الكلور :

$_{17}Cl$: $1s^2$ $2s^22p^6$ $\underline{3s^23p^5}$

لذا فرمز لويس لذرة الكلور هو : $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot$

ان هذه الالكترونات تحدد طبيعة الأواصر بين الذرات وتحدد كذلك الصيغ الكيميائية للمركبات الناتجة عن اتحاد الذرات مع بعضها.

ان الذرات عند تكوين الآصرة التساهمية تتشارك بعدد من الالكترونات ليصبح ترتيبها مشابهاً لترتيب الغاز النبيل الأقرب اليها والذي يمتلك ثمانية الكترونات في غلافه الخارجي (بأستثناء الهليوم الذي يمتلك الكترونين فقط) ويمكن توضيح ذلك بكتابة لويس لعدد من الجزيئات وكالآتي :

جزيئة الماء (H_2O) الترتيب الالكتروني لذرة (H) هو $_1H : 1s^1$

رمز لويس لذرة (H) هو $H\cdot$.

ولذرة (O) هو $_8O : 1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p^4$

ورمز لويس لذرة (O) هو $\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$

وجزيء الماء تكون

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}$$

جزيءالامونيا (NH_3) الترتيب الالكتروني لذرة (N) هو $_7N : 1s^2\ \ 2s^2\ \ 2p^3$

ولذرة الهيدروجين كما ورد اعلاه.

رمز لويس لجزيء الامونيا هو

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:N: \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}$$

لعلك تلاحظ ان كل ذرة من الذرات O و N في هذه المركبات تحاط بثمانية الكترونات وينطبق ذلك على الذرات في كثير من المركبات وقد سميت هذه القاعدة (قاعدة الثمانية Octet rule) حيث تحاط الذرة المركزية في الجزيء بثمانية الكترونات . ولاتنطبق هذه القاعدة على جميع الذرات في الجزيئات كما في جزيء خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 وجزيء ثلاثي فلوريد البورون BF_3.

$$\begin{array}{c} Cl \\ \cdot\cdot \\ Cl:P:Cl \\ Cl\ \ \cdot\cdot\ \ Cl \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} F:B:F \\ F \end{array}$$

حيث تلاحظ ان ذرة الفسفور المركزية قد أحيطت بعشرة الكترونات أما ذرة البورون فأنها أحيطت بستة الكترونات ، لذلك لاتتفق مع قاعدة الثمانية . أذن قاعدة الثمانية ليست عامة في جميع الحالات اذ ان هناك العديد من الذرات لاتتفق مع هذه القاعدة .

تمرين 2-2

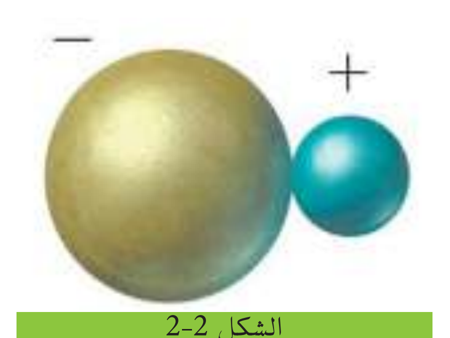
اي من هذه الجزيئات تنطبق على ذرته المركزية قاعدة الثمانية CH_4 او BeF_2 . علماً بأن العدد الذري لـ F=9 و Be=4 و H =1 و C=6.

2-2 أنواع الأواصر الكيميائية

الأواصر الكيميائية هي ظاهرة تواجد الذرات متماسكة معا في جزيء أو بلورة. فذرات المواد مرتبطة ببعضها بواسطة الاواصر الكيميائية، ويعتمد نوع الاصرة الكيميائية وقوتها على الترتيب الالكتروني للذرات المكونة للاصرة. هنالك عدة أنواع من الأواصر الكيميائية يمكن أن تتكون بين ذرات العناصر المختلفة وهي:

2-2-1 الآصرة الأيونية Ionic Bond

تنشأ الآصرة الأيونية بين عنصر فلزي وآخر لا فلزي من خلال فقد واكتساب إلكترونات. اي انها تنتج عن تفاعل ذرتين، أحداهما تمتلك كهرسلبية عالية (مثل ذرات عناصر مجموعة الهالوجينات) والأخرى تمتلك كهرسلبية واطئة (مثل عناصر مجموعة الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية). في هذه الحالة سينتقل إلكترون التكافؤ انتقالاً كاملاً من ذرة العنصر ذي الكهرسلبية الواطئة إلى ذرة العنصر ذي الكهرسلبية العالية، وعندئذ سيتكون أيونان الأول أيون موجب الشحنة نتيجة فقدان إلكترون التكافؤ، والثاني أيون سالب الشحنة نتيجة استقبال هذا الإلكترون [الشكل (2-2)]. وعندئذ ترتبط هذه الأيونات المختلفة الشحنة نتيجة التجاذب الإلكتروستاتيكي مكونة شبكية بلورية (Crystal lattice) معقدة ومتعادلة الشحنة [الشكل (2-3)] مثل : الآصرة في كلوريد الصوديوم $NaCl$ وكلوريد البوتاسيوم KCl وكلوريد المغنسيوم $MgCl_2$ وفلوريد البوتاسيوم KF وكلوريد الكالسيوم $CaCl_2$، كذلك جميع هيدريدات عناصر زمرة الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية، مثل هيدريد الصوديوم NaH .

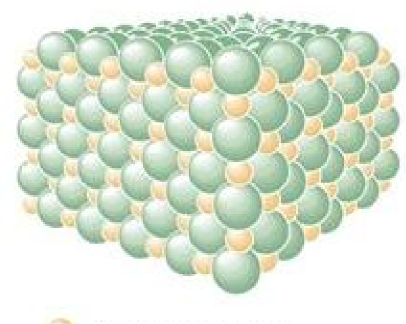


الشكل 2-2

الآصرة الأيونية

أما أهم خواص المركبات الأيونية فهي:

1. توجد على شكل شبكية بلورية وهي ترتيب هندسي منتظم للأيونات السالبة والأيونات الموجبة.
2. تمتلك درجات انصهار وغليان مرتفعة جداً، للتغلب على قوى التجاذب بين الأيونات السالبة والأيونات الموجبة ولتكسير الشبكية البلورية.
3. عدم قدرتها على التوصيل الكهربائي في الحالة الصلبة نظراً لارتباط الأيونات وعدم قدرتها على الحركة داخل الشبكية البلورية بينما تصبح موصلة للكهرباء عند صهرها أو إذابتها في الماء (ستكون الأيونات عندئذ حرة الحركة في المنصهر وفي المحلول المائي).
4. تذوب في المذيبات القطبية كالماء ولا تذوب في المذيبات العضوية اللاقطبية كالبنزين أو الإيثر.



الشكل 2-3

الشبكية البلورية لكلوريد الصوديوم.

2-2-2 الآصرة التساهمية Covalent Bond

تتكون الآصرة التساهمية عندما يصعب انتقال إلكترون التكافؤ انتقالاً كاملاً من ذرة إلى اخرى، وفي هذه الحالة يتكون المزدوج الالكتروني من مساهمة او مشاركة كلتا الذرتين. ولا تظهر شحنات على الذرات، وغالباً ما تحدث الآصرة التساهمية بين اللافلزات. أن الفرق في قيمة الكهرسلبية (انظر قيم الكهرسلبية لبعض العناصر المبينة في الجدول 2-1). يلعب دورا مهماً في تشكيل الآصرة التساهمية، ويمكن أن يؤدي إلى أعطاء نوعين من الأواصر التساهمية هما:

أ - الاصرة التساهمية النقية:

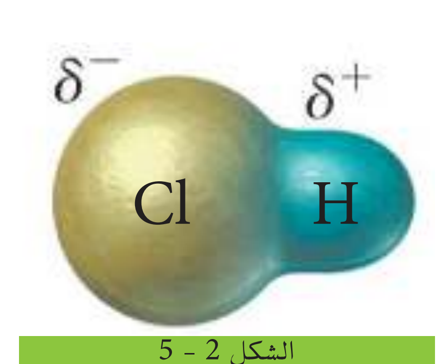
هي آصرة تنشأ بين ذرتي عنصر لا فلزي حيث تكونان متشابهتين في الكهرسلبية، أو بين ذرتي عنصرين متشابهين في الكهرسلبية، والتي يكون الفرق في الكهرسلبية بينها يساوي صفراً في الحالتين. أن زوج الإلكترونات سيقضي وقتاً متساوياً في حيازة كلتا الذرتين [الشكل (2-4)]. من الأمثلة على هذا النوع من الأواصر التساهمية هي الآصرة في جزيء النتروجين N_2 وجزيء الكلور Cl_2 وجزيء الأوكسجين O_2 وفي جزيء الفلور F_2 .

الشكل 2 - 4

الآصرة التساهمية النقية

ب - الاصرة التساهمية القطبية:

وهي آصرة تنشأ بين ذرتي عنصرين متقاربين في الكهرسلبية على أن يكون الفرق أكبر من صفر وأقل من 1.7 بالمشاركة بمزدوج واحد أو أكثر من الإلكترونات [الشكل (2-5)]. من الأمثلة على هذا النوع من الأواصر التساهمية هي الآصرة في جزيئات الماء H_2O والأمونيا NH_3 وكلوريد الهيدروجين HCl وفلوريد الهيدروجين HF وكلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ وبروميد الهيدروجين HBr. وفي هذه الحالة تحمل أحدى الذرتين شحنة جزئية سالبة (دلتا سالب -δ) والذرة الثانية شحنة جزئية موجبة (دلتا موجب +δ).



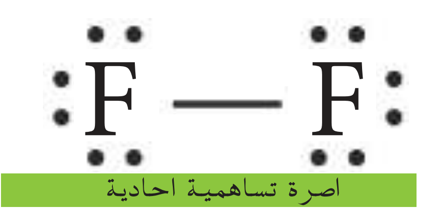
الشكل 2 - 5

الآصرة التساهمية القطبية

الجدول (2-1) قيم الكهرسلبية لبعض عناصر الجدول الدوري

العنصر	الرمز	الكهرسلبية	العنصر	الرمز	السالبية الكهربائية
فلور	F	4.0	فضة	Ag	1.9
اوكسجين	O	3.5	حديد	Fe	1.8
نتروجين	N	3.0	زنك	Zn	1.6
كلور	Cl	3.0	منغنيز	Mn	1.5
كبريت	S	2.5	الومنيوم	Al	1.5
هيدروجين	H	2.1	مغنيسيوم	Mg	1.2
نيكل	Ni	1.9	ليثيوم	Li	1.0
نحاس	Cu	1.9	صوديوم	Na	0.9
كاربون	C	2.5	بوتاسيوم	K	0.8

وهناك انواع من الاواصر التساهمية التي تختلف عن بعضها بعدد المزدوجات الالكترونية الرابطة بين الذرات. أن أكثر أنواع الأواصر التساهمية شيوعا هو الآصرة الأحادية(المنفردة) (Single bond)، والتي يتم فيها المشاركة بمزدوج الكتروني واحد فقط مثل جزيء F_2. وعند المشاركة بمزدوجين الكترونيين تسمى آصرة تساهمية مزدوجة (Double bond). اما في حالة المشاركة بثلاثة مزدوجات الكترونية يجعلها آصرة تساهمية ثلاثية (Triple bond). ومثال على الآصرة الثنائية هي ما نجده في جزيئة الاوكسجين O_2. ومثال الآصرة الثلاثية هو ما نجده في جزيء النيتروجين N_2 .



اصرة تساهمية احادية

O=O
اصرة تساهمية مزدوجة

N≡N
اصرة تساهمية ثلاثية

تتميز المركبات التي تمتلك أواصر تساهمية بالصفات الاتية:

1. درجة الانصهار والغليان منخفضة فلا تحتاج إلى طاقة حرارية عالية، لأن قوى التجاذب بين جزيئاتها ضعيفة.
2. لا توصل التيار الكهربائي لأنها لاتكون أيونات سالبة أو موجبة في منصهراتها او محاليلها.
3. لا تذوب معظمها في المذيبات القطبية كالماء بينما تذوب في المذيبات العضوية كالايثر والبنزين.

3-2-2 الآصرة التناسقية Coordinate Bond

تتكون الآصرة التناسقية عندما تقدم إحدى الذرتين زوجاً من الإلكترونات إلى ذرة أخرى لها القدرة على استقبال هذا الزوج الإلكتروني لتكوين الآصرة، وعندئذ سيكون هذا الزوج مشتركاً بين الذرتين. أن الذرة المانحة للالكترونات هي قاعدة لويس وتحتوي زوج الكتروني حر مثل ذرة الأوكسجين في جزيء الماء أو ذرة النتروجين في جزيء الامونيا. أما الذرة المستقبلة فغالباً ما تكون من الفلزات الانتقالية (حامض لويس) لان لها أوربيتالات فارغة من نوع d مثل النيكل او ايون ذرة الهيدروجين. ويمكننا القول أن الآصرة التناسقية هي نوع خاص من الآصرة التساهمية إلا إن مصدر زوج الإلكترونات هو من ذرة واحدة فقط، وتكون الآصرة التناسقية أطول وأضعف من الاصرة التساهمية .

تمرين 2-3

استخدم رمز لويس للذرات F و O و N لتوضيح تكون الاواصر التساهمية المنفردة والمزدوجة والثلاثية.

مثال 2 - 2 :

وضح بالرسم نشوء الاصرة التناسقية في أيون الامونيوم NH_4^+

الحـــل :

يتكون هذا الايون من ارتباط الامونيا NH_3 بأيون الهيدروجين H^+ في المحلول المائي:

$$H{:}\ddot{N}{:}H\ (H) + H^+ \longrightarrow [H{:}\ddot{N}{:}H\ (H,H)]^+ \longrightarrow [H-N\rightarrow H\ (H,H)]^+$$

يلاحظ من المثال السابق ان ذرة النتروجين تمتلك مزدوجاً من الالكترونات غير المشاركة في جزيء NH_3 يمكن ان تشارك به ، وان ايون الهيدروجين يمتلك أوربيتالاً فارغاً يمكنه استقبال هذا الزوج. وعند اقتراب جزيء الامونيا من الهيدروجين الى حد كافٍ يحدث التجاذب بينهما ويصبح المزدوج هذا مشتركاً بين الذرتين كما في الاصرة التساهمية تماماً ويتكون ايون NH_4^+ . ويطلق على هذا النوع من الاواصر بالاصرة التناسقية ويشار اليها في ترتيب رمز لويس بسهم صغير بدلاً من الخط الذي يمثل الاصرة التساهمية.

تمرين 2-4

مثل ايوني H_3O^+، BF_4^- باستخدام ترتيب رمز لويس وفسر تكوين الاصرة التناسقية فيهما.

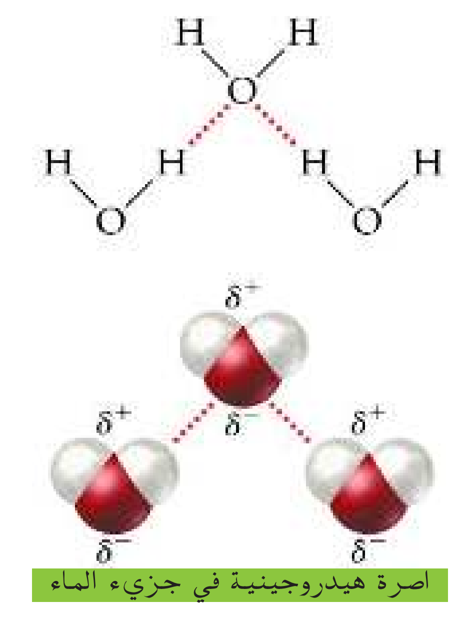
2-2-4 الآصرة الفلزية (Metalic Bond)

وهي آصرة كيميائية تحصل بين ذرات عنصر من الفلزات، وتعزى هذه الآصرة إلى امتلاك الذرات الفلزية الكترونات في أغلفتها الخارجية تسهم في تكوين بلورة من الذرات مع امتلاك الإلكترونات حرية في الحركة ضمن هذه البلورة. عندما ترتبط ذرات الفلزات مع بعضها فانها لا تصل الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة، فمن السهل أن تفقد ذرات الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم الكترونات تكافؤها لتصبح ايونات موجبة لأن كهرسلبيتها منخفضة.

تتأثر قوة الآصرة الفلزية بعدة عوامل اهمها كثافة الشحنة والتي تساوي شحنة الايون/حجم الايون(الذي يتناسب مع عدد المدارات)، حيث إن شحنة الايون هي الشحنة التي يكتسبها الفلز بعد ان يخسر الالكترونات الموجوده في المدار الاخير. (+1،+2،+3) ، وعليه تعتمد قوة الاصرة الفلزية على عدد إلكترونات حزمة التكافؤ في ذرات الفلز، فكلما زادت إلكترونات حزمة التكافؤ زاد تماسك الفلز ويصبح الفلز أكثر صلابة وأعلى في درجة الغليان. وكلما كانت كثافة الشحنة على الايون أعلى زادت قوة الاصرة الفلزية ونتيجة لذلك تكون درجة الانصهار أعلى. وترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الاصرة، فالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري للفلزات سببه حركة الالكترونات الحرة بين الذرات.

2-2-5 الآصرة الهيدروجينية

تنشأ الآصرة الهيدروجينية بسبب التجاذب الذي يحصل بين الطرف الموجب (ويكون ذرة هيدروجين) والطرف السالب ذرة تمتلك مزدوجاً الكترونياً أو أكثر. وتنحصر هذه الصفات الثلاثة في ثلاثة عناصر فقط هي ذرات الأوكسجين والفلور والنتروجين. ولذلك نجد جزيئات الماء والامونيا وفلوريد الهيدروجين وغيرها متكتلة بتأثير الأواصر الهيدروجينية. أن الآصرة الهيدروجينية هي السبب في ارتفاع

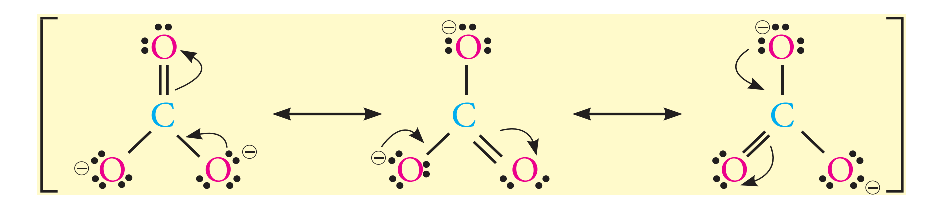


اصرة هيدروجينية في جزيء الماء

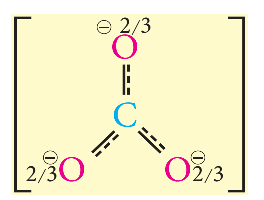
درجة غليان الماء ودرجة انصهار الجليد وتمدد حجم الماء عند الانجماد ولهذا يطفو الثلج في الماء. ان الاصرة الهيدروجينية هي قوة ارتباط فيزيائية ضعيفة تنشأ بين الجزيئات وليست آصرة كيميائية حقيقية ; لذا تكون قوتها اقل بكثير من الاواصرالاخرى.

3-2 الرنين Resonanus

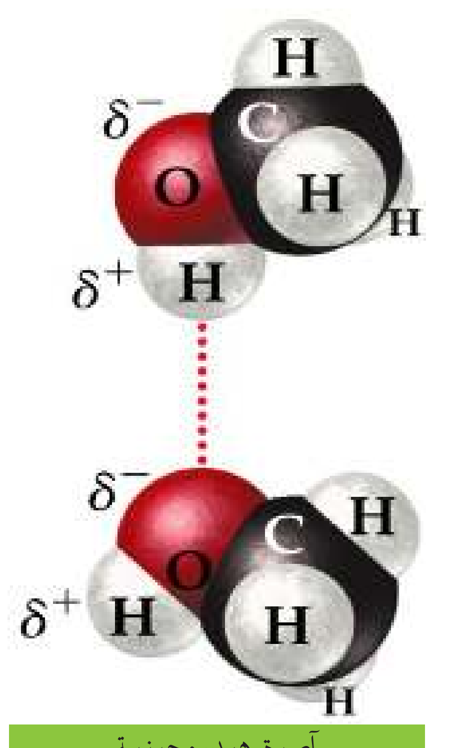
يمكن لبعض أنواع الاواصر أن يكون لها أكثر من شكل نقطي مثل: الأوزون O_3(تركيب I، II) وفيه تكون الذرة المركزية لها اصرة أحادية مع أحدى الذرات واصرة ثنائية مع الأخرى. ولا يمكن للشكل النقطي إخبارنا أي من الذرات لها اصرة ثنائية، فكل من الذرتين لها نفس الفرصة لحدوث الاصرة الثنائية. وهذان التركيبان المحتملان يسميان البناء الرنيني او الرنين. وفي الحقيقة، فإن تركيب الأوزون هو تركيب رنيني مهجن بين تركيبيه الرنينين (تركيب III). وبدلا من وجود اصرة ثنائية وأخرى أحادية فإنه في الواقع تكون الاصرتان متساويتين وهي حالة وسط بين الاصرة الاحادية والاصرة الثنائية ، حيث تكون ثلاثة الكترونات في كل منهما في كل الاوقات . وكذلك يمكن رسم ايون الكاربونات (CO_3^{-2}) باي من الصيغ التركيبية الاتية:



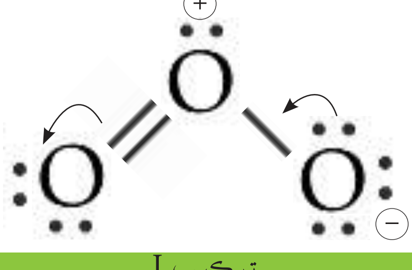
يتضح من التراكيب اعلاه ان الذرة المركزية (ذرة C) تتصل مع الذرات الاخرى (ذرات O) باصرتين احادية وواحدة ثنائية يتناوب موقعها على الذرات الثلاث، وتسمى هذه التراكيب المحتملة بالرنين. وفي الحقيقة ان تركيب ايون CO_3^{2-} هو تركيب رنيني مهجن بين التراكيب الثلاثة اعلاه وكالاتي:



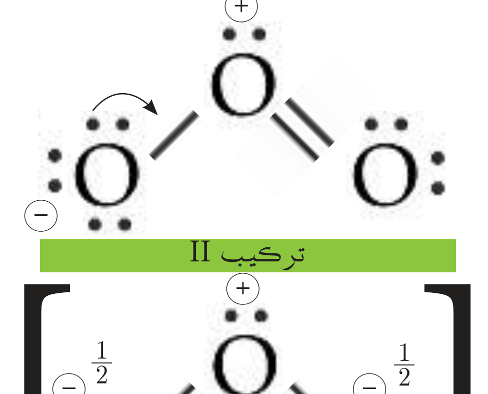
وتمثل 2/3 حركة شحنتين سالبتين على ثلاث ذرات اوكسجين. وتوجد حالة خاصة من الرنين تحدث في الحلقات الأروماتية للذرات (مثلا البنزين) التي سنقوم بدراستها لاحقاً.



آصرة هيدروجينية



تركيب I



تركيب II

تركيب رنيني هجين بين التركيبين I و II

التركيب الرنيني للاوزون

تمرين 2-5

ارسم الاشكال الرنينية لايون الكبريتات SO_4^{2-} و ايون الفوسفات PO_4^{3-}.

4-2 الشكل الهندسي للجزيئات

تتخذ جزيئات المركبات الكيميائية أشكالاً هندسيةً معينة يتحكم في تكوينها عدد من العوامل، وهي نفسها التي تتحكم في نوعية الآصرة الكيميائية (أن كانت أيونية او تساهمية أو فلزية) وهي:

1. عدد ونوع الذرات المرتبطة في الجزيء.
2. الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر المشاركة في تكوين الجزيء.
3. قابلية الذرات على اكتساب أو فقدان أو مشاركة الكترونات التكافؤ.
4. وجود أو عدم وجود أغلفة ثانوية خارجية فارغة في الذرة .

حيث تصل الذرة من خلال ذلك الى حالة اكثر من الاستقرار والثبات وتصل الى حالة الطاقة الدنيا بحيث يكون التنافر بين الكتروناتها في حدوده الدنيا بينما تتجاذب الذرات بأقصى ما يمكن . وقد حاولت بعض النظريات تفسير تكوين الآصرة وأشكال الجزيئات ونذكر الأن أهم هذه النظريات :

2-4-1 نظرية تنافر ازواج الكترونات غلاف التكافؤ

Valence Shell Electron-pair Repulsion Theory (VSEPR)

تفسر هذه النظرية ترتيب الذرات حول ذرة مركزية بالاعتماد على التنافر بين أزواج الالكترونات المشاركة او غير المشاركة الموجودة في غلاف التكافؤ للذرة المركزية ، ويكون التنافر بين هذه الازواج في حده الادنى عندما تكون أبعد مايمكن عن بعضها بحيث يحقق ذلك اكبر تجاذب بين الذرات المكونة للاصرة مما يجعلها اكثر استقراراً وأقل طاقة. ولتوضيح ذلك يمكن دراسة الشكل الهندسي لبعض الجزيئات:

جزيء BeF_2 :

عند كتابة رمز لويس لكل من ذرة البريليوم $_4Be$ وذرة الفلور $_9F$ على النحو الاتي : -

$$\cdot Be \cdot \qquad :\ddot{\underset{..}{F}}\cdot$$

يتضح من رمز لويس ان ذرة البريليوم تشارك ذرتي الفلور بزوج من الالكترونات ليصبح لدينا زوجان من الالكترونات المشتركة حول ذرة البريليوم . وحتى يكون زوجا الالكترونات في ادنى حالة من التنافر فإنهما يتوزعان على جانبي ذرة البريليوم وتتوزع ذرتا الفلور على وفق الآتي :-

$$:\ddot{\underset{..}{F}}:Be:\ddot{\underset{..}{F}}:$$



الشكل 2-6

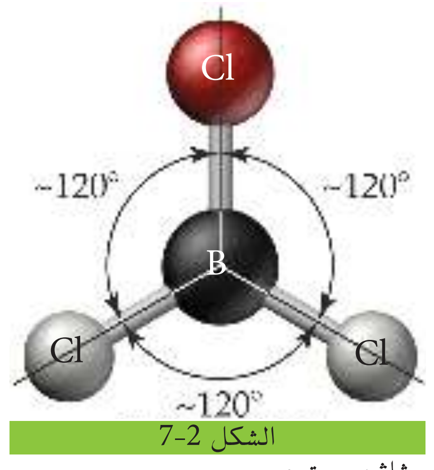
الشكل الخطي لجزيء فلوريد البريليوم.

لذلك تلاحظ ان الذرات الثلاث ترتبت علىخط مستقيم بحيث تقع ذرة Be في وسطه ويكون الشكل الفراغي للجزيء خطياً والزاوية بين الآصرتين °180 [الشكل (2-6)].

جزيء BCl_3 :

يكتب رمز لويس لجزيء كلوريد البورون BCl_3 كالآتي :

$$:\ddot{Cl}:B:\ddot{Cl}: \\ :\underset{..}{Cl}:$$



الشكل 2-7

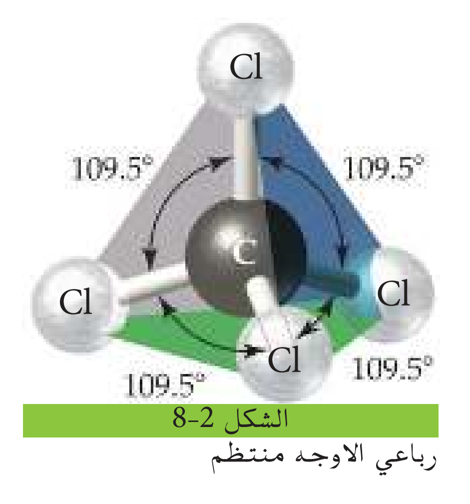
مثلث مستوي

يتضح من هذا الرمز ان هناك ثلاثة أزواج من الالكترونات تحيط بذرة البورون . ولكي يكون التنافر بين أزواج الالكترونات أقل مايمكن فإن ذرات الكلور تتوزع حول ذرة البورون على شكل مثلث مستوٍ تكون الزوايا بين أواصره °120 [الشكل (2-7)].

جزيء CCl_4 :

يكون رمز لويس لجزيء رباعي كلوريد الكاربون CCl_4 كالاتي :

$$:\ddot{Cl}: \\ :\ddot{Cl}:C:\ddot{Cl}: \\ :\underset{..}{Cl}:$$



الشكل 2-8

رباعي الاوجه منتظم

ويلاحظ ان هناك اربع مجموعات من ازواج الالكترونات تحيط بذرة الكاربون، ويكون التنافر بينها في ادنى حالاته عندما تتوزع ذرات الكلور باتجاه رؤوس شكل رباعي الاوجه منتظم (Tetrahydral) بحيث تكون الزاوية بين كل زوجين منها °109.5 [الشكل (2-8)].

جزيء الماء H_2O :

$$H \\ :\ddot{O}:H$$

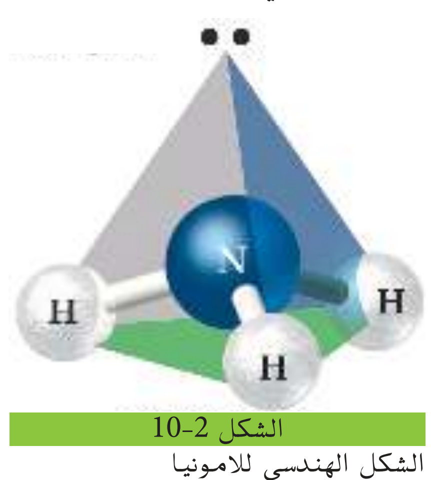
الشكل 2-9

الشكل الهندسي للماء.

يتضح من رمز لويس لجزيء الماء ان هناك أربعة ازواج من الالكترونات تحيط بذرة الاوكسجين ، ويلاحظ كذلك ان تركيب ذرة الاوكسجين في جزيء الماء يشبه تركيب ذرة الكاربون في جزيء CCl_4 ويتوقع ان تتوزع ازواج الالكترونات باتجاه شكل رباعي الاوجه منتظم . الا ان وجود الازواج الالكترونية غير المشاركة يدفع بذرتي الهيدروجين لان تتوزعا على رأسي ضلعين متخذتين الشكل المنحني بزاوية مقدارهـــا (°104.5) تقريباً [الشكل (2-9)] .

جزيء الامونيا NH_3:

$$H \\ H:\underset{..}{N}:H$$



الشكل 2-10

الشكل الهندسي للامونيا

يتضح من رمز لويس ان هناك اربع مجموعات من ازواج الالكترونات تحيط بذرة النتروجين ويتوقع ان تتوزع كما في حالة جزيء CCl_4 باتجاه شكل رباعي الاوجه منتظم الا ان وجود الزوج الالكتروني غير المشارك يدفع بذرات الهيدروجين الثلاث لان تتوزع على رؤوس الهرم ثلاثي القاعدة وتكون الزاوية بين الآواصر الثلاث نحو (°107.3) [الشكل (2-10)].

2-4-2 نظرية آصرة التكافؤ Valence Bond Theory

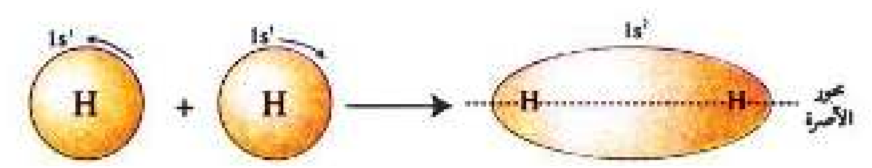
استطاعت نظرية تنافر ازواج الكترونات غلاف التكافؤ من تفسير اشكال الجزيئات المختلفة لكنها لم تستطع ان توضح كيفية توزيع الكترونات الآصرة بين اغلفة التكافؤ للذرتين المكونتين للآصرة . ومن النظريات التي اسهمت في توضيح ذلك نظرية آصرة التكافؤ التي اعتمدت في تفسيرها لتكوين الاصرة التساهمية على تداخل الاوربيتالات الذرية لغلافي تكافؤ الذرتين حيث تتحرك الالكترونات حول النواتين وتزداد الكثافة الالكترونية في منطقة التداخل بين الذرتين مما يؤدي الى اقتراب النواتين من بعضهما وانخفاض طاقتيهما ويزداد انجذابهما نحو منطقة تداخل الاوربيتالات وبذلك تتكون الآصرة التساهمية بينهما. ويمكن توضيح ذلك في تكوين الاواصر التساهمية لبعض الجزيئات البسيطة مثل H_2 و HF و Cl_2 و O_2 و N_2 . وتتداخل الاوربيتلات الذرية كما يأتي:

أ - تداخل اوربيتالي s لذرتي الهيدروجين في جزيئةالهيدروجين

عند كتابة الترتيب الاكتروني لذرة الهيدروجين نلاحظ انها تمتلك الكتروناً واحداً في المستوى الثانوي (1s) :

$_1H$: $1s^1$: [↿] (1s)

تتكون الاصرة في جزيء الهيدروجين من تداخل اوربيتال 1s في الذرة الاولى مع اوربيتال 1s من الذرة الثانية كما موضح في الشكل (2-11) :-



الشكل 2-11
التداخل الرأسي لاوربيتالي s.

ويلاحظ من الشكل ان الكترونات الاصرة تتركز بين نواتي الذرتين حيث تزداد الكثافة الالكترونية في منطقة التداخل حول المحور الواصل بين النواتين ، وتسمى هذة الاصرة سيكما (σ).

ب - تداخل اوربيتال s مع اوربيتال p من ذرة اخرى كما في جزيئة HF

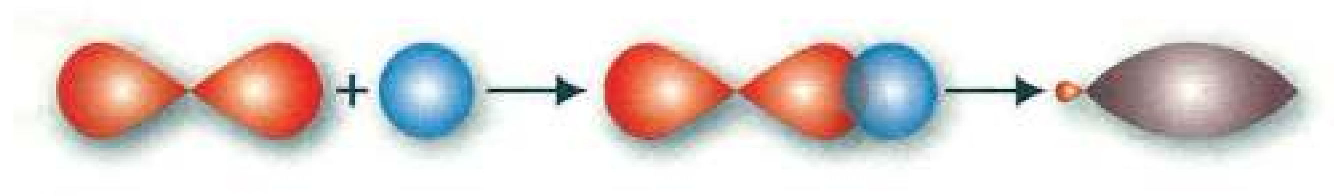
عند كتابة الترتيب الالكتروني لذرة الهيدروجين سوف نلاحظ انها تحتوي على الكترون واحد في المستوى الثانوي 1s

$_1H$: $1s^1$ [↿] (1s)

وعند كتابة الترتيب الالكتروني لذرة الفلور تكون على النحو الاتي :

$_9F$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^5$ [⥮][⥮][↿] ($2p^5$)

نلاحظ ان هناك الكتروناً منفرداً في اوربيتال p في ذرة الفلور لذا تنشأ آصرة سيكما عند تداخل اوربيتال s القادم من ذرة الهيدروجين مع اوربيتال p (الواقعين على المحور الرأسي)، حيث تتوزع الكثافة الالكترونيةحول المحور الواصل بين النواتين. وتسمى هذة الآصرة ايضاً آصرة سيكما (σ) [الشكل (2-12)].



الشكل 2-12

التداخل الرأسي لاوربيتالي s و p.

ج - تداخل اوربيتال p من الذرة الاولى مع اوربيتال p من الذرة الثانية

تتداخل اوربيتالات p بطريقتين مختلفتين على النحو الاتي :-

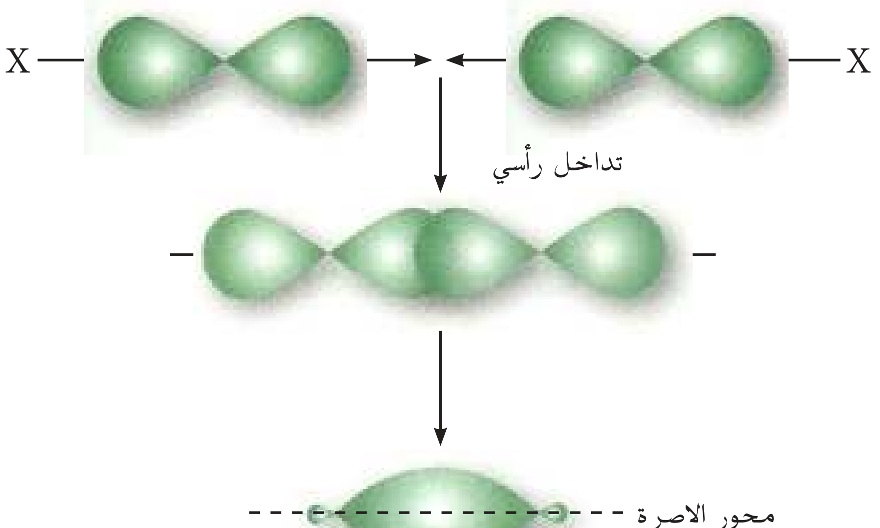
1. تداخل اوربيتال p مع اوربيتال p على نفس المحور

عند تداخل اوربيتال من نوع p لذرة مع اوربيتال p لذرة اخرى تداخلاً رأسياً (عند نفس المحور) تتوزع الكثافة الالكترونية بين نواتي الذرتين بشكل متماثل على طول المحور الواصل بينهما . وتسمى هذة الاصرة سيكما ايضاً كما في جزيئة Cl_2 .

$_{17}Cl$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^5$ ⥮ ⥮ ↿

$3p^5$

يقترب الاوربيتال الذري 3p الذي يحتوي على الكترون واحد في كلا الذرتين ويحدث تداخل بينهما وتنشأ نتيجة ذلك سحابة من الكثافة الالكترونيةتمثل آصرة سيكما بين ذرتي الكلور [الشكل (2-13)] .



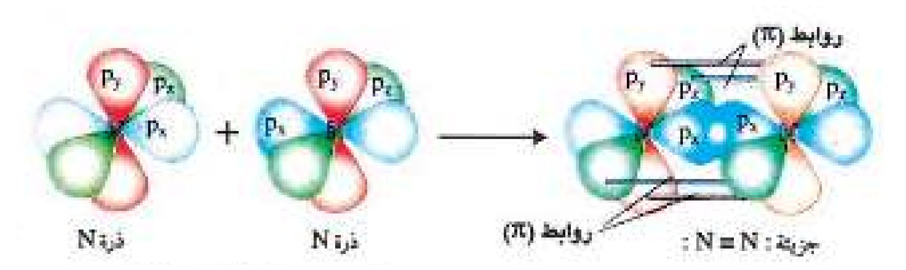
الشكل 2-13

التداخل الرأسي لاوربيتالي p.

2. تداخل اوربيتال p مع اوربيتال p على المحاور الجانبية

عند تداخل اوربيتال p لذرة مع اوربتال p لذرة اخرى تداخلاً جانبياً وبشكل عمودي فأن السحابة الالكترونية سوف تتوزع فوق محور الاصرة الرابطة للذرتين وتحتها، وتكون اصرة تساهمية من نوع باي (π) ، كما في جزيئة الاوكسجين.

اما عندما يحصل التداخل الجانبي بشكل افقي فأن السحابة الالكترونية تتوزع يمين ويسارمحور الاصرة الرابطة بين الذرتين المساهمتين وينتج عنه ايضاً اصرة من نوع باي . ويمكن ان توجد الحالات الثلاثة من التداخل (رأسي ، جانبي عمودي ، جانبي افقي) كما مبين بين ذرتي جزيئة النيتروجين في [الشكل (2-14)].



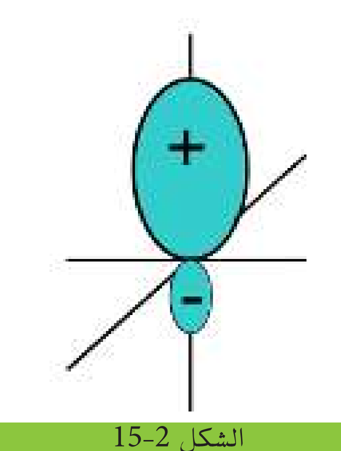
الشكل 2-14

تكون اواصر باي واواصر سيكما في جزيء النتروجين

5-2 التهجين الاوربيتالي Orbital hybridization

يمكن أن تحصل عملية التداخل بين أوربيتالات الذرة الواحدة المتقاربة مع بعضها في الطاقة لينتج عنه عدد من الأوربيتالات الذرية المهجنة مساوية لعدد الأوربيتالات التي شاركت في عملية التداخل. يطلق على هذه الحالة التهجين الأوربيتالي، وتدعى الأوربيتالات الناتجة بالأوربيتالات المهجنة. وهكذا فأن عملية التهجين تمثل تداخل الأوربيتالات الذرية لها لتنتج أوربيتالات مهجنة متشابهة بالشكل والحجم ومتكافئة في الطاقة وأكثر استقراراً وتؤدي إلى الحصول على أواصر تساهمية أقوى بين الذرات المشاركة في تكوين الجزيء. وفيما يلي بعض الملاحظات المتعلقة بعملية التهجين ونواتجها:

1. تحدث عملية التهجين في أوربيتالات نفس الذرة بعد إثارة الإلكترونات التي تقع ضمن المستوى الخارجي الرئيسي ومحصلتها التقليل من حدة التنافر الذي حصل بين الكترونات الجزيء الناتج.
2. يتم التهجين بين الأوربيتالات الذرية المتقاربة في الطاقة مع بعضها مثل (2s و 2p) ، (3s و 3p) ، (4s و 4p) .
3. يختلف الشكل الهندسي المجسم للأوربيتال الذري المهجن عن الشكل الهندسي المجسم للاوربيتال الذري المشارك قبل التهجين. أن شكل الأوربيتال الذري المهجن يتكون من فصين أحدهما كبير نسبياً تتركز فيه السحابة الإلكترونية والآخر صغير وغالباً ما يهمل أثناء الرسم [الشكل (2-15)].
4. يشتق أسم الأوربيتال المهجن من أسماء وعدد الأوربيتالات النقية الداخلة في عملية التهجين مثال ذلك الاوربيتال المهجن (sp^3) والذي يعني مشاركة ثلاثة من الأوربيتالات الذرية من نوع (p) مع أوربيتال ذري واحد من نوع (s) ضمن نفس الغلاف الإلكتروني الرئيسي.



الشكل 2-15

اوربيتال sp مهجن.

5. يكون عدد الأوربيتالات الذرية المهجنة المتكونة مساوياً لعدد الأوربيتالات الذرية المشاركة في عملية التهجين. وبناء على ذلك عندما تتم عملية تهجين ثلاثة أوربيتالات ذرية من نوع (p) مع أوربيتال ذري واحد من نوع (s) لتكوين أربعة أوربيتالات من نوع (sp^3).
6. تكون طاقة الأوربيتالات الذرية المهجنة المتكونة متكافئة أو متساوية.
7. أن قابلية الأوربيتالات المهجنة على التداخل مع الأوربيتالات الذرية لذرة أخرى اكبر من قابلية الأوربيتالات الذرية غير المهجنة المشاركة في عملية التهجين، لأن الأوربيتالات الذرية المهجنة أكثر امتداداً في الفراغ من الأوربيتالات الذرية غير المهجنة المشاركة .

2-5-1 أنواع الأوربيتالات المهجنة

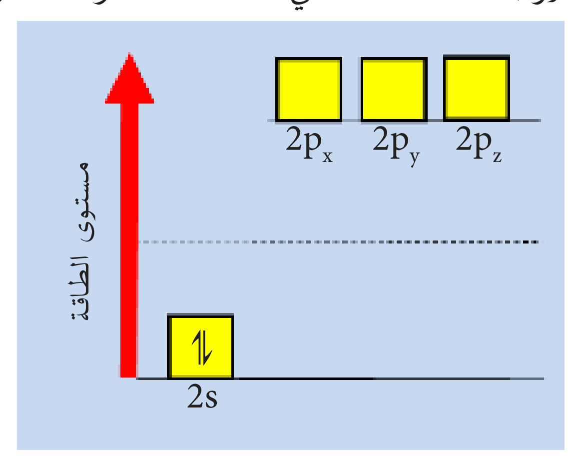
يمكن أن نحصل على أنواع من الأوربيتالات الذرية المهجنة حسب عدد ونوع الأوربيتالات الذرية المشاركة. وسيجري التطرق إلى أهمها في المرحلة الدراسية الراهنة.

أ - الأوربيتالات المهجنة من نوع (sp) : على ضوء الملاحظات المذكورة في اعلاه نعرف أن هذا النوع من الأوربيتالات الذرية المهجنة قد تكون من جراء مشاركة اوربيتالين ذريين أحدهما من نوع (s) والآخر من نوع (p). أن تداخل هذين الأوربيتالين الذريين سيؤدي إلى تكوين أوربيتالين ذريين مهجنين من نوع (sp) يقعان على خط مستقيم بزاوية مقدارها 180° لكي يحصل أقل تنافر بين الأوربيتالين كما يحصل في جزيئة هيدريد البريليوم BeH_2. ولغرض توضيح كيفية حصول ذلك يتم اتباع الخطوات الاتية:

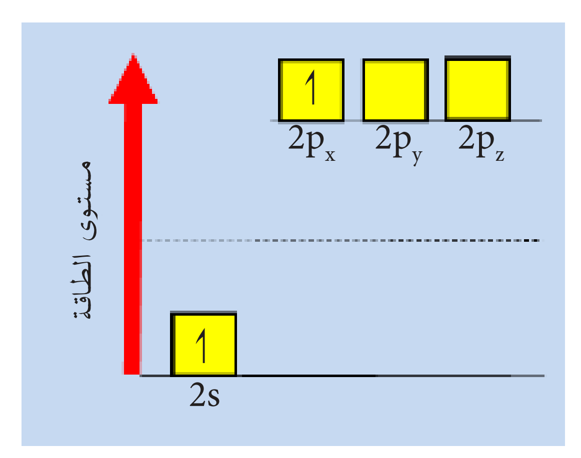
1. أن الترتيب الإلكتروني لذرة البريليوم :

$_4Be\ 1s^2 2s^2$

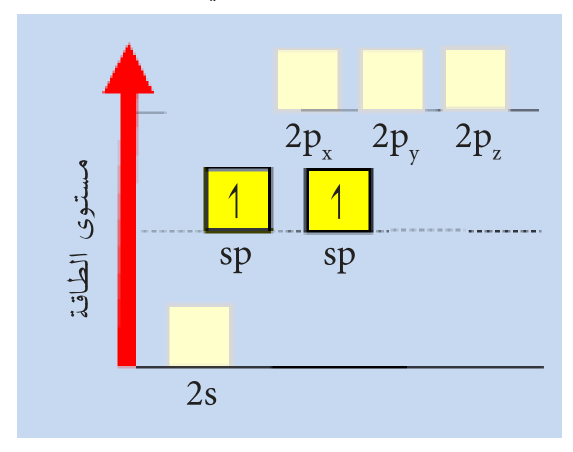
ويعبر عن الاوربيتالات للاغلفة في الحالة المستقرة كالاتي :



2. سيرتقي أحد الإلكترونين من الاوربيتال 2s إلى الأوربيتال ($2p_x$):

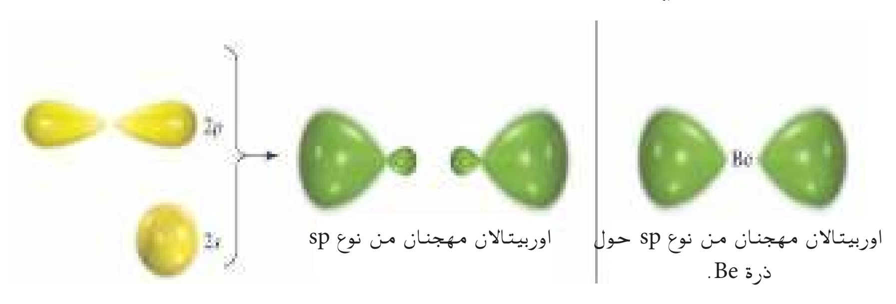


3. عندئذ يحصل التداخل لتوليد اوربيتالين ذريين مهجنين من نوع sp بطاقة متكافئة أقل من طاقة الأوربيتالات الذرية ، $2p_y$ ، $2p_x$ و$2p_z$ وأعلى من طاقة الأوربيتال الذري $2s^2$ وعلى الصورة الاتية.



4. أن لهذين الأوربيتالين القابلية على تكوين أوربيتالات جزيئية مع أوربيتالي ذرتي هيدروجين ($1s^1$) لتكوين اصرتين تساهميتين بين Be و H لتكوين جزيء هيدريد البريليوم.

ويمكن توضيح الخطوات الأربعة أعلاه من تمثيل الأشكال الهندسية المجسمة للأوربيتالات الذرية قبل عملية التهجين وبعدها. في هذه الحالة لدينا ذرتي هيدروجين كل واحدة تمتلك الأوربيتال ($1s^1$) يتداخلان مع الأوربيتالين المهجنين sp لذرة البريليوم. يتم هذا التداخل على احد الإحداثيات لإعطاء الشكل الخطي للجزيئة الناتجة كما هو مبين في الشكل (2-16).



الشكل 2-16

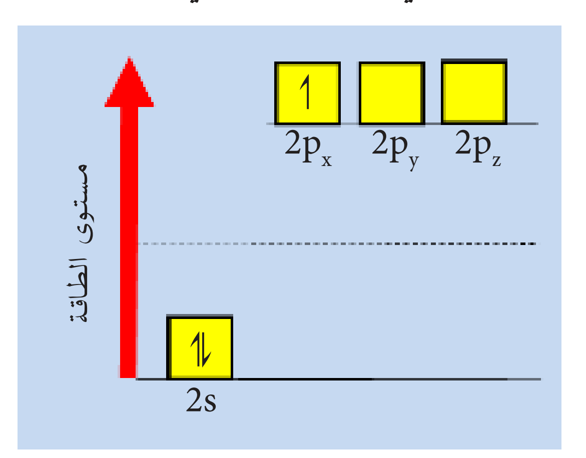
تكوين الأوربيتالات المهجنة من نوع sp من تداخل الأوربيتال الذري من نوع s مع اوربيتالين من نوع p_x و p_y.

ب - الأوربيتالات المهجنة من نوع (sp^2) : يحصل هذا النوع من الأوربيتالات الذرية المهجنة من جراء مشاركة أوربيتال ذري واحد من نوع (s) مع اوربيتالين ذريين من نوع (p) ضمن نفس الغلاف الرئيس. أن تداخل هذه الأوربيتالات الذرية الثلاثة سيؤدي إلى تكوين ثلاث أوربيتالات ذرية مهجنة من نوع (sp^2) تقع في نفس المستوي وبينهما زاوية مركزها نواة الذرة المركزية مقدارها 120° لكي يحصل أقل تنافر بين الأوربيتالات كما يحصل في جزيء ثلاثي فلوريد البورون BF_3. وأدناه توضيح كيفية حصول ذلك التهجين على وفق الخطوات الآتية:

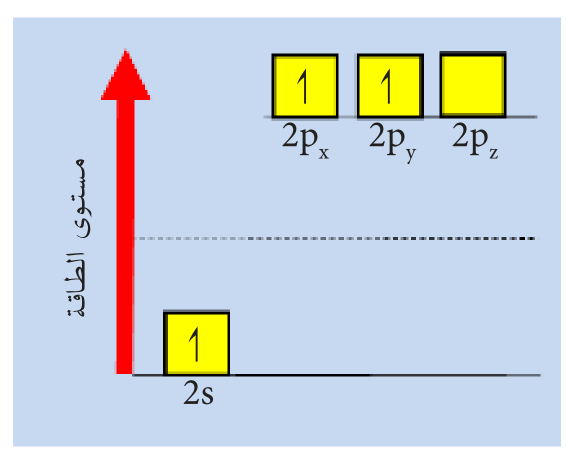
1. أن الترتيب الإلكتروني لذرة البورون هو

$_5B \;\; 1s^2 \;\; 2s^2 \;\; 2p^1$

ويعتبر الأوربيتال $(1s^2)$ داخلياً ولن يشارك في التهجين. وعليه يمكن تمثيل الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي لهذه الذرة كما يأتي:

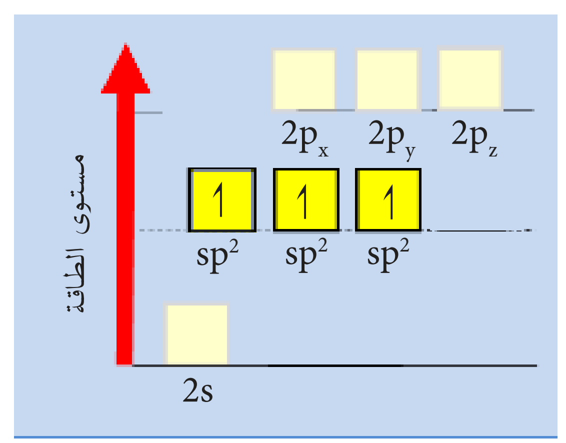


2. يرتقي احد الإلكترونين الموجودين في الأوربيتال $(2s^2)$ إلى الأوربيتال p_y ذي الطاقة المقاربة :



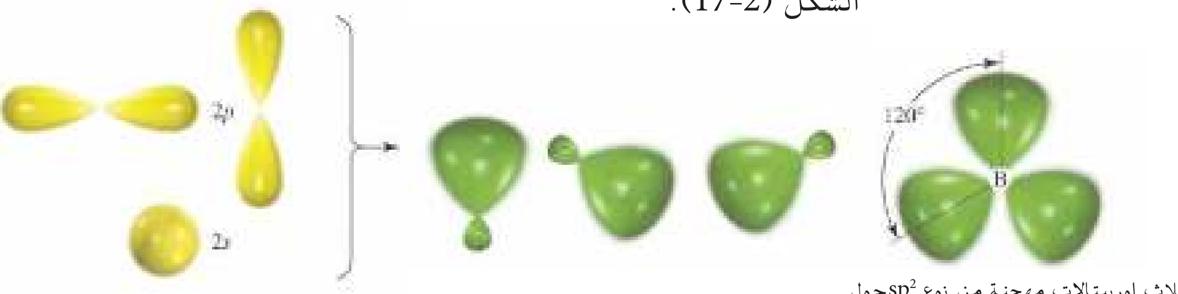
3. عندئذ يحصل التداخل لتوليد ثلاثة أوربيتالات ذرية مهجنة من نوع sp^2 بطاقة متكافئة أقل من الأوربيتالات الذرية غير المهجنة

$2p_z$ ، $2p_y$ ، $2p_x$ وأعلى من الأوربيتال الذري غير المهجن $2s^2$. وتكون هذه الأوربيتالات متوزعة حول النواة في مستوٍ يشترك بأحداثيين وبينهما زوايا متساوية.



4. أن لهذه الأوربيتالات الثلاثة القابلية على تكوين ثلاثة أوربيتالات جزيئية مع ثلاثة أوربيتالات لثلاث ذرات فلور لتكوين جزيء ثلاثي فلوريد البورون.

ويمكن توضيح الخطوات الأربع أعلاه من تمثيل الأشكال الهندسية المجسمة للأوربيتالات الذرية قبل عملية التهجين وبعدها. في هذه الحالة لدينا ثلاث ذرات فلور تتداخل مع الأوربيتالات المهجنة sp^2 لذرة البورون. يتم هذا التداخل في مستوى واحد كما هو مبين في الشكل (2-17).



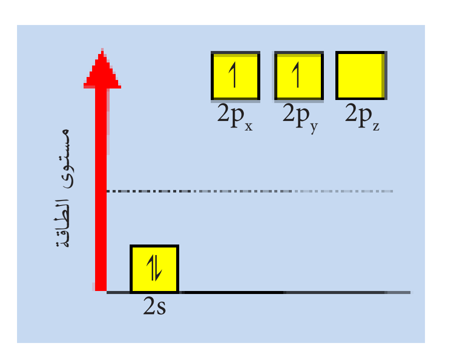
ثلاث اوربيتالات مهجنة من نوع sp^2

ثلاث اوربيتالات مهجنة من نوع sp^2 حول ذرة B.

الشكل 2-17

تكوين الأوربيتالات المهجنة من نوع sp^2 من تداخل الأوربيتال الذري من نوع 2s مع أوربيتالين من نوع p_x و p_y.

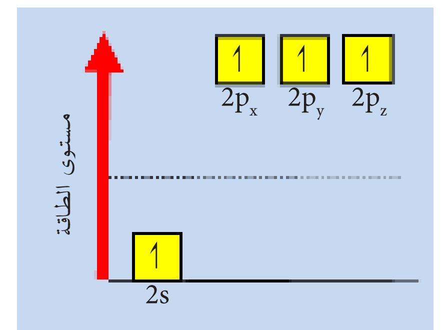
ج - الأوربيتالات المهجنة من نوع (sp^3) : يحصل هذا النوع من الأوربيتالات الذرية المهجنة من جراء تداخل أوربيتال ذري واحد من نوع (s) مع ثلاثة أوربيتالات ذرية من نوع (p). إن تداخل هذه الأوربيتالات الذرية الأربعة سيؤدي إلى تكوين أربعة أوربيتالات ذرية مهجنة من نوع (sp^3)، وتشكل هذه الأوربيتالات شكلاً رباعي الاوجه منتظماً حول نواة الذرة المركزية وبزوايا رأسية مقدارها 109.5 ° لكي يحصل أقل تنافر بين الأوربيتالات كما يحصل في جزيء الميثان CH_4. وأدناه توضيح كيفية حصول ذلك التهجين على وفق الخطوات الآتية:



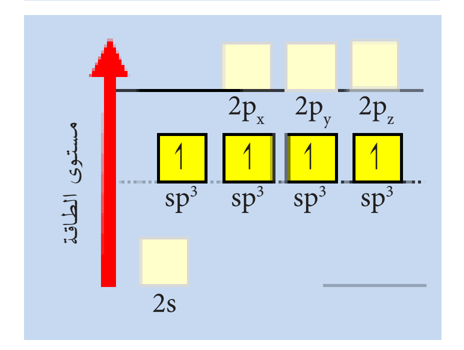
1. أن الترتيب الإلكتروني لذرة الكاربون:

$_6C \quad 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

ويعتبر الأوربيتال ($1s^2$) داخلياً ولن يشارك في التهجين. وعليه يمكن تمثيل الترتيب الإلكتروني لهذه الذرة كما يأتي:



2. يرتقي إلكترون واحد من الأوربيتال ($2s^2$) إلى الأوربيتال ($2p_z$):



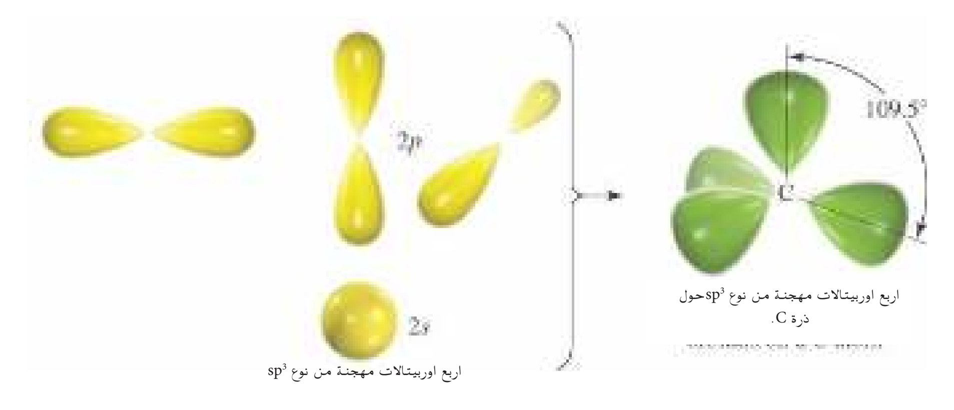
3. عندئذ يحصل التداخل لتوليد أربعة أوربيتالات ذرية مهجنة من نوع sp^3 بطاقة متكافئة تكون أقل من طاقة الأوربيتالات الذرية غير المهجنة $2p_z$ ، $2p_y$ ، $2p_x$وأعلى من طاقة الأوربيتال الذري 2s. وتتوزع هذه الأوربيتالات المهجنة على شكل رباعي الاوجه منتظم Tetraheadral حول ذرة الكاربون المركزية وبينها زوايا متساوية.

4. أن لهذه الأوربيتالات الأربعة القابلية على تكوين أربعة أوربيتالات جزيئية مع أربعة أوربيتالات ذرية لأربع ذرات هيدروجين ($1s^1$) لتكوين جزيء الميثان.

ويمكن توضيح الخطوات الأربع أعلاه من تمثيل الأشكال الهندسية المجسمة للأوربيتالات الذرية قبل عملية التهجين وبعدها [الشكل (2-18)]. في هذه الحالة لدينا أربع ذرات هيدروجين كل واحدة تمتلك الأوربيتال ($1s^1$) تتداخل مع الأوربيتالات المهجنة sp^3 لذرة الكاربون كما هو مبين في الشكل (2-18).

تمرين 2-6

وضح كيفية حصول التهجين في جزيء على $SiCl_4$ وفق الخطوات الاربع التي اتبعناها في عملية التهجين (الاعداد الذرية Cl=17 و Si=14).



الشكل 2-18

تكوين الأوربيتالات المهجنة من نوع sp^3 من تداخل الأوربيتال الذري من نوع 2s مع ثلاثة أوربيتالات من نوع p_x و p_y و p_z.

1-2 علل كلاً مما يأتي:

1. درجة غليان الماء (100°C) أعلى من درجة غليان غاز كبريتيد الهيدروجين (-60°C).
2. جزئ كلوريد الأمونيوم NH_4Cl يحتوي على ثلاث اواصر تساهمية قطبية وتناسقية وأيونية
3. المركبات الايونية لا توصل الكهربائية في حالتها الصلبة لكن منصهراتها او محاليلها في الماء جيدة التوصيل.
4. عند وضع قطعة من الثلج في الماء، تطفو لكن عند وضع قطعة متجمدة من البنزين في البنزين السائل تغطس .

2-2 قارن بين كل مما يأتي :

1. الاصرة التساهمية والاصرة التناسقية.
2. الاصرة سيكما والاصرة باي.
3. الاوربيتال المهجن وغير المهجن.

3-2 أرسم شكلاً يوضح ذرة كاربون مثارة و ذرة كاربون مهجنة sp^3.

4-2 ما هي حالة التهجين في كل مما يأتي ذاكراً اشكال المركبات الناتجة:

1. الاوكسجين في الماء.
2. النتروجين في $HN = NH$.

5-2 ارسم الصيغ الرنينية لكل من :

CO_3^{2-} و O_3 و CH_3COO^-

6-2 لماذا تتحد ذرات العناصر مع بعضها ؟هل ان اتحاد ذرات العناصر يكوّن مركبات دائماً ؟ ناقش اجابتك علمياً مع مثالين في الاقل.

7-2

أ - ما الآصرة الكيميائية؟ عرفها بدقة.

ب - عدد فقط انواع الاواصر التي تعرفها.

8-2

أ - ما الآصرة الايونية ؟ وما شروط تكوينها ؟

ب - لماذا لا تتكون الجزيئات في المركبات الايونية؟

ج - ما اهم صفات المركبات الايونية؟

9-2 ماذا نقصد بالآصرة الهيدروجينية ؟ وضح ذلك بمثال ثم ارسم الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الميثانول (CH_3OH).

10-2 الآصرة التساهمية قد تكون مستقطبة (قطبية) متى يكون ذلك؟

11-2 ما العوامل التي تحدد كون الآصرة بين ذرتين تساهمية او تساهمية مستقطبة ؟ او ايونية؟

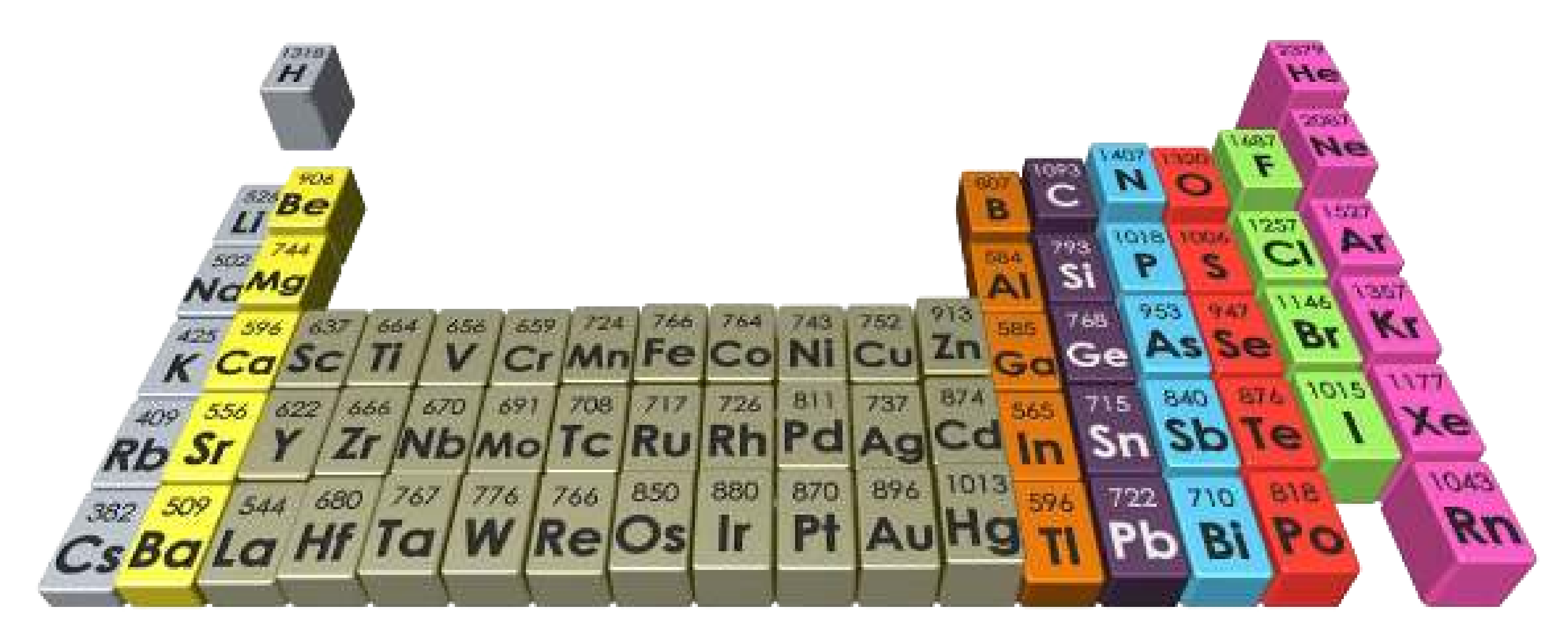
12-2 ما الآصرة الفلزية ؟ وما تأثيرها على خواص الفلزات النقية؟

13-2 اعد كتابة العبارات الاتية مصححاً ما (قد) تجده فيها من اخطاء علمية:

أ - كل المركبات ذات الاواصر التساهمية لا تذوب في الماء.

ب - البروتونات والنيوترونات تشارك في تكوين الآصرة الايونية .

جـ - الاصرة (π) اقل طاقة من الاصرة (σ) للجزيء نفسه.



الفصل الثالث

3

الجدول الدوري وكيمياء العناصر الانتقالية

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب ان :-

- يتعرف على التسلسل التأريخي لنشوء الجدول الدوري والمحاولات التي جرت لتقسيم العناصر.
- يستطيع ترتيب العناصر بجدول دوري حديث مبني على الاعداد الذرية بدلاً من كتلها الذرية.
- يتمكن من تحديد عدد الدورات التي يتضمنها الجدول الدوري وعلى عدد الزمر.
- يتعرف على الجدول الدوري ويستطيع معرفة اجزائه.
- يفهم الخواص الدورية للعناصر في الجدول الدوري.
- يفهم متى يكون للعنصر طيف ذري وان الطيف الذري صفة مميزة للعنصر.
- يستطيع ان يميز بين عنصر انتقالي واخر غير انتقالي كما يتعرف على العناصر الانتقالية الداخلية.
- يفرق بين العناصر التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي والتي لاتنجذب.

مقدمة

ان نشوء الجدول الدوري مر بسلسلة من التطورات متزامنة مع تطور المفاهيم العلمية،حيث بدأت من افكار بسيطة الى ان اصبح نموذجاً علمياً يفتخر به كل من اسهم في ترتيب هذة الافكار، وكانت تلك المحاولات قد بدأت بفكرة بسيطة لاحد الكيميائيين في ترتيب العناصر في جدول معين ثم تطور هذا الترتيب الى ما وصل الى ماهو عليه الان.

1-3 الجدول الدوري الحديث للعناصر

بعد اكتشاف الالكترون وظهور مفهوم العدد الذري على يد موزلي (Moseley) سنة 1914 تم ترتيب العناصر تصاعدياً حسب زيادة اعدادها الذرية بدلاً من ترتيبها حسب زيادة كتلها الذرية كما رتبها مندليف اي ان كل عنصر في الجدول الدوري الحديث يزيد عن العنصر الذي يسبقه بالكترون واحد يعرف بالالكترون المميز وهذا الترتيب حسب زيادة الاعداد الذرية يتوافق مع ترتيب العناصر حسب زيادة مستويات الطاقة من الاقل ثم الى الاكثر طاقة وبذلك اصبحت صورة الجدول الدوري الحديث [الشكل (3-1)] بشكل دورات افقية عددها (7) وعلى شكل زمر مرتبة بشكل اعمدة وعددها (18) زمرة وهي:

1. الدورة القصيرة الاولى وتضم عنصر الهيدروجين والهليوم.

1	1 H	2 He

2. الدورة القصيرة الثانية والثالثة وتتكون كل منهما من 8 عناصر وترتيبها في الجدول الدوري كما يأتي:

2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

3. الدورة الطويلة الرابعة وتتكون من 18 عنصر وترتيبها في الجدول الدوري كما يأتي:

عناصر انتقالية (21–30)

4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr

4. الدورة الطويلة الخامسة وتتكون من 18 عنصر وترتيبها في الجدول الدوري كما يأتي:

عناصر انتقالية (39–48)

5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe

هل تعلم

نظراً لصعوبة وضع اللانثنيدات مع اللانثانوم في الزمرة الثالثة فانها توضع في صف مستقل اسفل الجدول الدوري ونفس الحال بالنسبة للاكتنيدات التي هي نسبة الى عنصر الاكتينيوم فانها توضع كذلك في صف اخر اسفل الجدول الدوري .

5. الدورة الطويلة جداً هي السادسة وتتكون من 32 عنصر وترتيبها في الجدول الدوري كما يأتي :

عناصر انتقالية

6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Ti	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

لانثنيدات

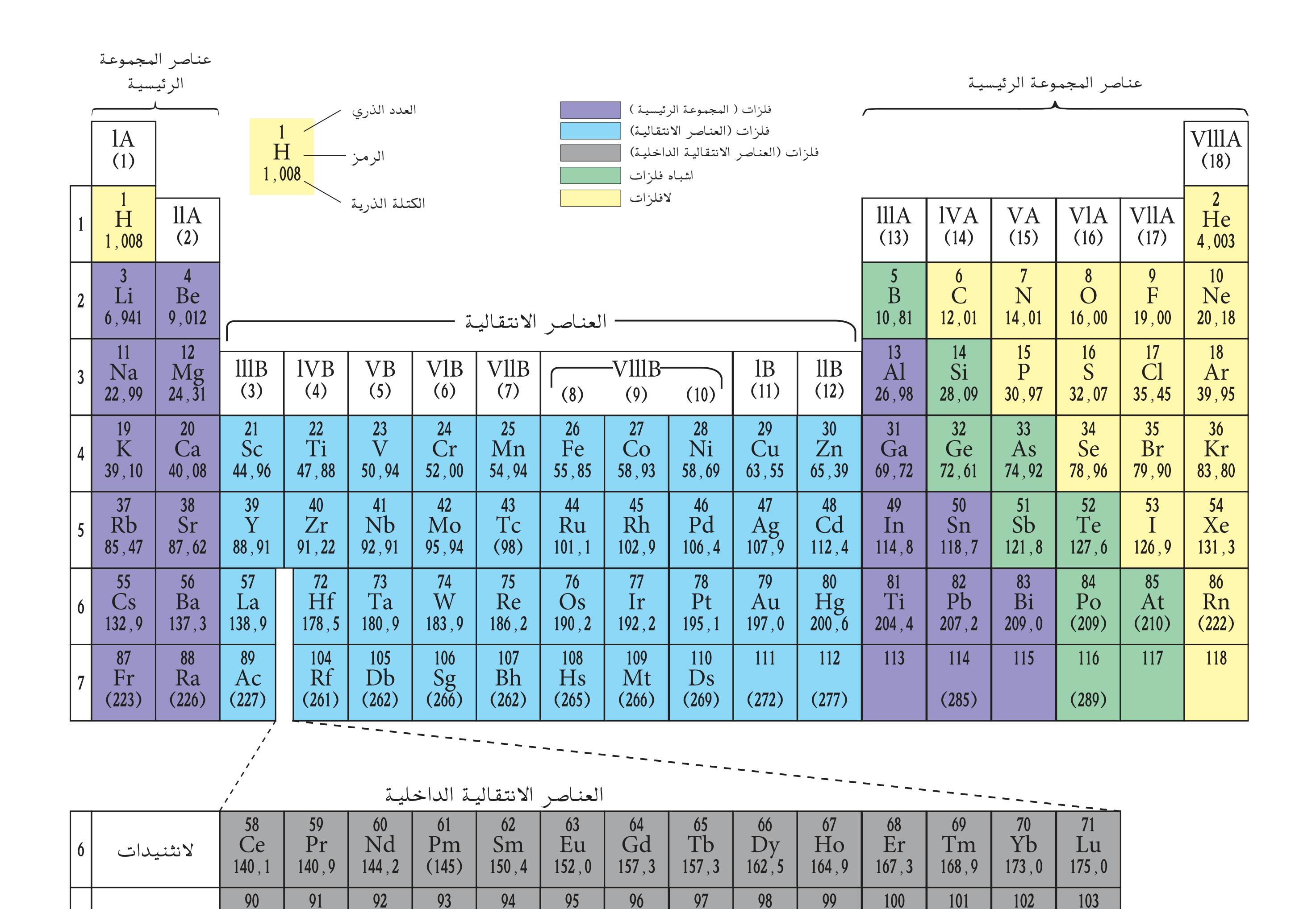
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

6. الدورة السابعة وتتكون من 24 عنصر وترتيبها في الجدول الدوري كما يأتي :

7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111	112	113	114	115	116	117	118

اكتنيدات

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



الشكل 1-3

الجدول الدوري الحديث

اما الزمر في الجدول الدوري وعددها (18 زمرة) مقسمه الى مجموعة A وعددها (8 زمرة) ومجموعة B وعددها (10زمر) كما موضح في الشكل(3-1). وقد رتبت تلك الزمر بشكل أعمدة شاقولية على اساس تساوي عدد الالكترونات في الغلاف الخارجي (الكترونات التكافؤ الخارجية).

وبذلك فان عناصر الزمرة الواحدة تتشابه في خواصها الكيميائية بالرغم من الاختلاف الكبير في كتلها الذرية وذلك لتساوي عدد الالكترونات التي تستطيع الذرة فقدها اواكتسابها او المساهمة بها اثناء الدخول في التفاعل الكيميائي بينما في الدورة الواحدة التي رتبت فيها العناصر على اساس زيادة العدد الذري فأن للعناصر كتل ذرية متقاربة ومع ذلك تختلف في خواصها الفيزيائية. فيوجد مثلاً عنصر النتروجين بقرب عنصر الكاربون والاوكسجين في الدورة الثانية وبغض النظر عن تقاربهم في الكتلة الذرية الا أن لهم خواص فيزيائية مختلفة تماماً ومن الجدير بالذكر ان كل غلاف من اغلفة الطاقة في ذرات العناصر يحتوي على اغلفة طاقة ثانوية (فرعية) عددها بقدر رقم الغلاف الرئيسي ويتم ملء هذه الاغلفة بالالكترونات حسب الازدياد في الطاقة حيث يملأ مستوى الطاقة الاقل (s) ثم المستوى الطاقة الاعلى(p) وهذا الترتيب في ملء الاغلفة يماثل ترتيب العناصر في الجدول الدوري حسب ازدياد العدد الذري .

3-1-1 اجزاء الجدول الدوري

يتضمن الجدول الدوري أربعة اجزاء مرتبة كما يلي [الشكل (3-2)]:

الجزء الاول: ويشمل الزمرة الاولى lA والزمرة الثانية llA وكلاهما تنتهي بغلاف من نوع (ns) والمعروفة باسم الفلزات القلوية والاتربة القلوية على التوالي.

الجزء الثاني : ويشمل العناصر الموجودة في الزمر :

lllA، lVA، VA، VlA، VllA، VlllA (والاخيرة تسمى الزمرة 0).

وتتميز عناصر هذه المنطقة (الجزء الاول والجزء الثاني) بملء الالكترونات في مستويات الطاقة الفرعية (pوs) وتسمى عناصر الجزء الاول والجزء الثاني بالعناصر الممثلة.

الجزء الثالث: ويضم جميع العناصر في المجموعات الفرعية B وهي: lB، llB، lllB، lVB، VB، VlB، VllB، VlllB(أوالزمرة 0) التي تشمل (8B،9B،10B)ويكون الغلاف الخارجي لهذه العناصر من نوع s و d وان dغير ممتلىء بالالكترونات وسميت بالعناصر الانتقالية لانها تنتقل

بالخواص بين العناصر ذات الغلاف الخارجي s (زمرة ، lA، llA) والعناصر ذات الغلاف الخارجي p زمرة (lllA، lVA، VA، VlA، VllA، VlllA) وهي تتوسط الجدول الدوري.

الجزء الرابع: يضم سلسلتين من العناصر الانتقالية الداخلية هي: اللانثنيدات والاكتنيدات

الجزء الأول — الجزء الثاني — الجزء الثالث

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

الجزء الرابع

اللانثنيدات	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
الاكتنيدات	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

الشكل 2-3

اجزاء الجدول الدوري .

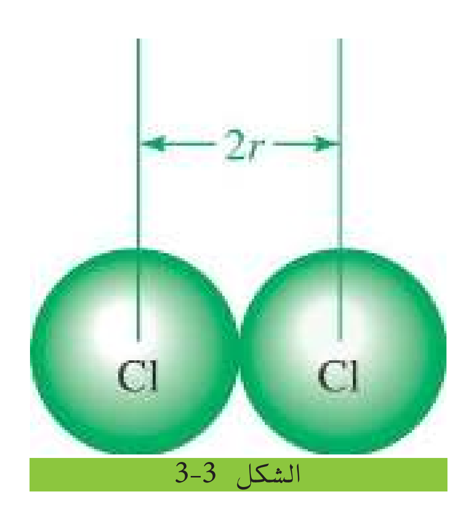
2-1-3 دورية الخواص في الجدول الدوري

تتغير الكثير من الخواص الفيزيائية للعناصر تغيراً دورياً تبعاً لوضع هذه العناصر في الجدول الدوري من حيث الزمرة والدورة وسنتكلم فيما يلي عن بعض هذه الخواص:

أ - الحجم الذري :

يعتبر حجم الذرة خاصية صعبة التحديد وذلك لعدة اسباب ومن بين اهم تلك الاسباب هو ان احتمال التوزيع الالكتروني يتأثر بالذرات المجاورة في المركب الكيميائي وبذلك فان حجم الذرة يتغير الى حد ما عند الانتقال من حالة الى اخرى كما هو الحال مثلاً عند الانتقال من مركب الى اخر. ولذلك فانه عند تفحص اي جدول لانصاف الاقطار الذرية يجب ان نتذكر ان القيم المجدولة قد تكون ذات معنى فقط عند اعتبارها مقارنة نسبية للحجوم ويوضح الشكل (3-3)

طريقة قياس انصاف الاقطار الذرية للعناصر والمشتقة من مسافات قيست من بين مراكز الذرات المتجاورة في العناصر النقية وعلى هذا الاساس يعرف الحجم الذري بانه نصف المسافة بين مركزي ذرتين متماثلتين في البلورة ويقاس باستخدام الاشعة السينية. وعلى وجه العموم تقل انصاف الاقطار الذرية في الدورة الواحدة عند الانتقال من اليسار الى اليمين (اي كلما زاد العدد الذري) في الجدول الدوري ويمكن تعليل هذا السلوك من خلال الجدول الذي يبين تغير انصاف الاقطار الذرية على طول الدورة الثانية. اما في حالة الزمرة فان نصف القطر يزداد في الزمرة الواحدة من الاعلى الى الاسفل كلما زاد العدد الذري والسبب في ذلك هو اضافة اغلفة الكترونية ذات اعداد كم متزايدة ابعد عن النواة كما موضح في جدول انصاف الاقطار الذرية [الشكل(3-4)].

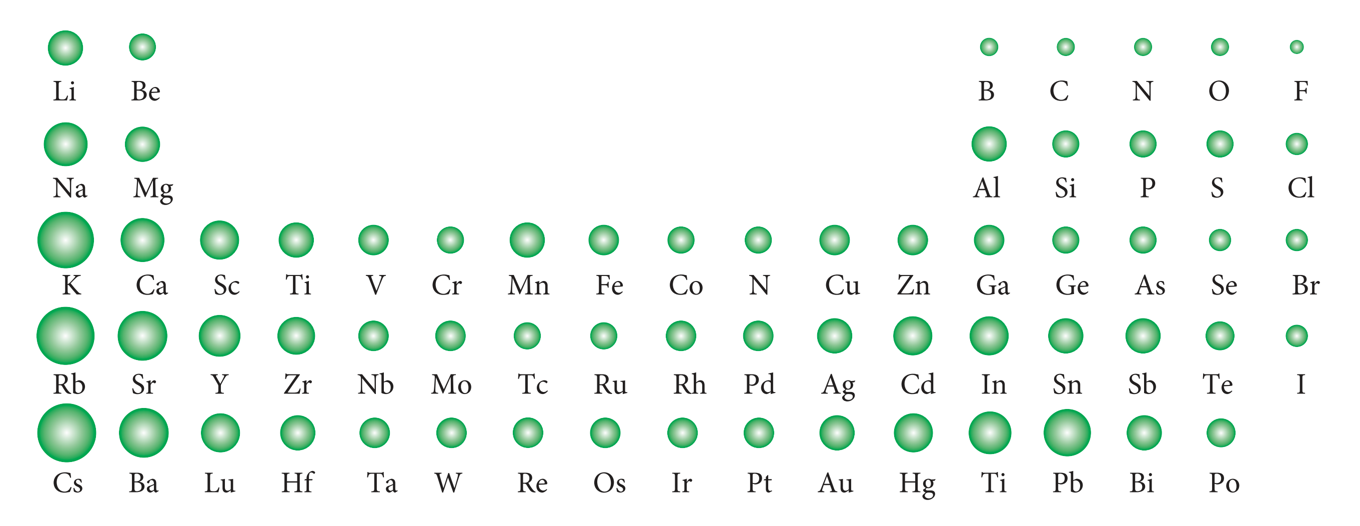


الشكل 3-3

طريقة قياس انصاف الاقطار الذرية للعناصر.

وفي العناصر الانتقالية :

1 . يقل الحجم تدريجياً في كل سلسلة انتقالية حتى العنصر الخامس اي الى نصف الدورة ثم يزداد تدريجياً حتى نهاية السلسلة حيث يقل الحجم نتيجة لازدياد قوة الجذب اذ ان الالكترون الذي يضاف بزيادة العدد الذري من عنصر لآخر يدخل اوربيتالات الغلاف الثانوي (d) وقد دلت المشاهدات ان اضافة نصف هذا العدد اي 5 الكترونات يكون مصحوباً بحالة استقرار ويعمل هذا النظام الالكتروني على حجب تاثير النواة فتقل قوة جذبها للالكترونات التي تضاف بعد ذلك وهذا ما يفسر زيادة الحجم قليلاً بعد العنصر الخامس.



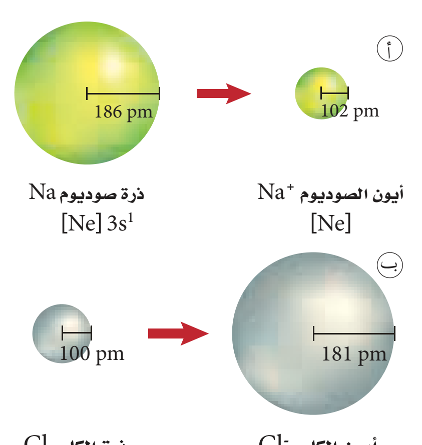
الشكل 4-3

تغير انصاف الاقطار الذرية (اي حجوم الذرات) لبعض العناصر في الدورة والزمرة.

2 . في العناصر الانتقالية الداخلية يقل الحجم ايضاً تدريجياً بزيادة العدد الذري حتى العنصر السابع (اي الى نصف السلسلة) ثم يزداد تدريجياً مرة اخرى وعلى نفس قاعدة التفسير في النقطة 3.

وبالنسبة لانصاف اقطار ايونات الذرات فمن المعروف ان الذرات تستطيع فقدان او اكتساب الكترون او اكثر لتكوين الايونات. ولان الالكترونات سالبة الشحنة فإن الذرات تكتسب شحنة اضافية عندما تكتسب الكترونات او تفقدها. لذا فالايون ذرة او مجموعة ذرية لها شحنة موجبة او سالبة.

فعندما تفقد الذرة الالكترونات وتكون ايوناً موجباً يصغر حجمها، ويُعزى ذلك الى عاملين : أولهما ان الالكترون الذي تفقده الذرة غالباً ما يكون الكترون تكافؤ . وينتج عن فقدانه مدار خارجي فارغ، مما يسبب نقصان نصف القطر . ثانياً : يقلل التنافر الكهروستاتيكي بين ما تبقى من الالكترونات بالاضافة الى زيادة التجاذب بينها وبين النواة ذات الشحنة الموجبة ، مما يسمح للالكترونات بالاقتراب اكثر من النواة والشكل (3-5 أ)يبين النقصان في نصف القطر الايوني لذرة الصوديوم عندما تكون ايوناً موجباً.

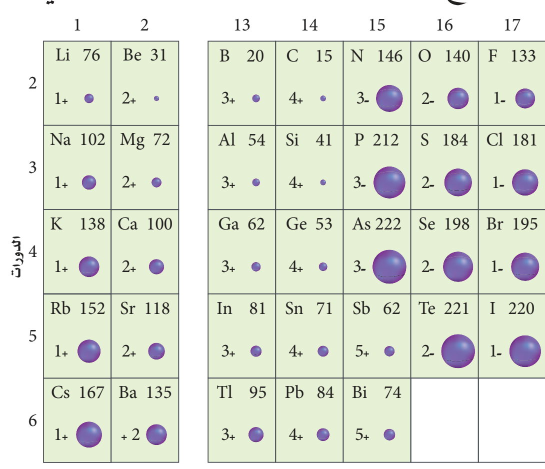


الشكل 3-5

أ - الايونات الموجبة اصغر حجماً من ذراتها المتعادلة.

ب - الايونات السالبة اكبر حجماً من ذراتها المتعادلة.

وعلى العكس عندما تكتسب الذرة الكترونات وتكون ايونات سالبة يزداد حجمها لان اضافة الكترون الى الذرة يولد تنافراً كهروستاتيكيا اكبر مع الكترونات المستويات الخارجية، ويدفعها بقوة نحو الخارج، وينتج عن زيادة المسافة بين الالكترونات الخارجية زيادة في مقدار نصف القطر،فالشكل(3-5 ب) يوضح كيف يزيد نصف قطر ذرة الكلور عندما تكون ايوناً سالباً. يوضح الشكل (3-6) نصف القطر الايوني لبعض العناصر.



الدورات	1	2	13	14	15	16	17
2	Li 76, 1+	Be 31, 2+	B 20, 3+	C 15, 4+	N 146, 3-	O 140, 2-	F 133, 1-
3	Na 102, 1+	Mg 72, 2+	Al 54, 3+	Si 41, 4+	P 212, 3-	S 184, 2-	Cl 181, 1-
4	K 138, 1+	Ca 100, 2+	Ga 62, 3+	Ge 53, 4+	As 222, 3-	Se 198, 2-	Br 195, 1-
5	Rb 152, 1+	Sr 118, 2+	In 81, 3+	Sn 71, 4+	Sb 62, 5+	Te 221, 2-	I 220, 1-
6	Cs 167, 1+	Ba 135, +2	Tl 95, 3+	Pb 84, 4+	Bi 74, 5+		

الشكل 3-6

نصف القطر الايوني للعناصر المثالية مقاساً بوحدة بيكومتر $(1pm = 10^{-12} m)$.

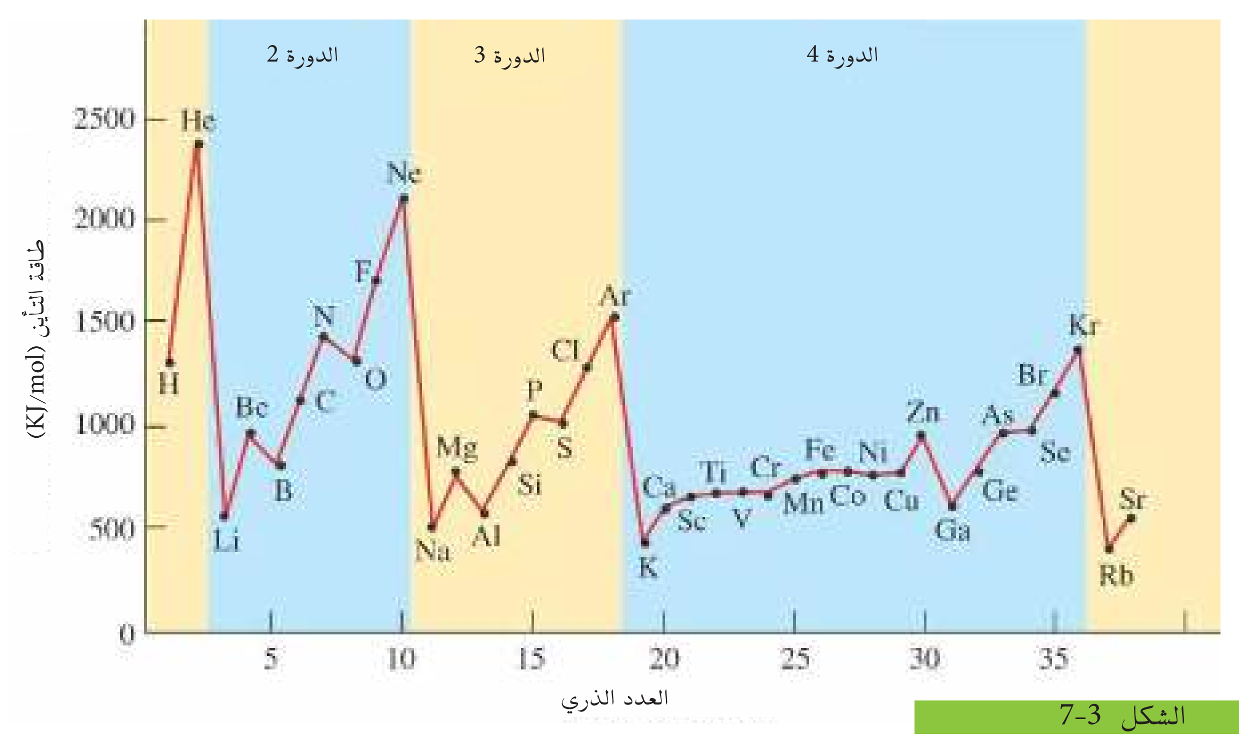
ب- طاقة التأين Ionization energy:

هي الطاقة اللازمة لانتزاع الكترون من ذرة متعادلة في حالتها الغازية وتكوين أيون موجب كما في المعادلة الاتية:

$$M + \text{طاقة} \longrightarrow M^{+} + e^{-}$$

وتستنفذ هذه الطاقة في انتزاع الكترون من الكترونات التكافؤ الخارجية وتقاس طاقة التأين بوحدات الالكترون فولت (ev) والالكترون فولت طاقة صغيرة تساوي $1.6 \times 10^{-19} J$ تسمى الطاقة اللازمة لنزع الالكترون الاول بطاقة التأين الاولى وينتج عن ذلك ايون ذو شحنة موجبة واحدة

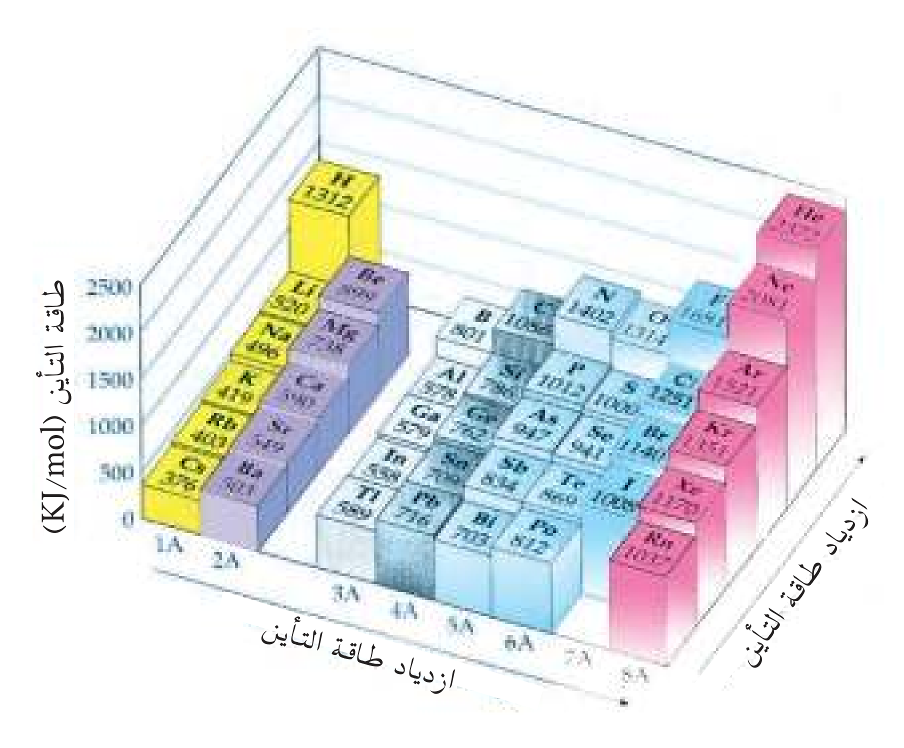
كما تسمى الطاقة اللازمة لانتزاع الالكترون الثاني بطاقة التأين الثانية وهكذا ويلاحظ ان طاقة التأين الثانية يكون دائماً اكبر من طاقة التأين الاولى وذلك لان شحنة النواة الموجبة تجذب الالكترونات الثانية بقوة اكبر. واذا رسمت العلاقة بين طاقة التأين والعدد الذري للعناصر المختلفة لوحظ ان التغير يحدث بصفة دورية [الشكل (3-7)] ويلاحظ ان العناصر النبيلة تقع على النهايات العظمى فيه وذلك لاستقرار نظامها الالكتروني كما ان العناصر القلوية تقع على النهايات الصغرى ويرجع ذلك الى كبر حجومها الذرية والى ان طبقة الكم قبل الاخيرة تحتوي على (8) الكترونات وتتميز هذه بدرجة كبيرة من الاستقرار فتعمل كحاجز يحجب تاثير شحنة النواة على الكترون التكافؤ فيسهل انتزاعه.



الشكل 3-7

علاقة طاقة التأين مع العدد الذري .

ومن هذا يتضح ان طاقة التأين تزداد في الدورة الواحدة بزيادة العدد الذري وذلك بسبب صغر حجومها الذرية (انصاف الاقطار) ماعدا الذرات التي يكون غلافها الاخير مشبع او نصف مشبع فان طاقة تأينها يكون اكبر من طاقة تأين الذرة التي تليها فقط. فمثلاً ان طاقة تأين $_{7}N$ اكبر من طاقة تأين $_{8}O$ والسبب في ذلك لان الغلاف الاخير للنتروجين نصف مشبع فيه ثلاث الكترونات فيكون اكثر استقرار من الاوكسجين بالرغم من كونه اكبر عدد ذري وكذلك الحال في المنغنيز $_{25}Mn$ والحديد $_{26}Fe$ فان طاقة تأين Mn اكبر من طاقة تأين Fe لنفس السبب السابق. اما في الزمرة الواحدة تقل طاقة التأين بزيادة العدد الذري بسبب كبر الحجم الذري مما يسهل انتزاع الالكترونات الخارجية من الذرة فتقل مثلاً طاقة التأين من الليثيوم الى السيزيوم ومن البريليوم الى الراديوم وكما موضح في الشكل (3-8).



الشكل 3-8

تغير طاقة التأين في الدورة والزمرة الواحدة .

ج- الالفة الالكترونية Electron affinity

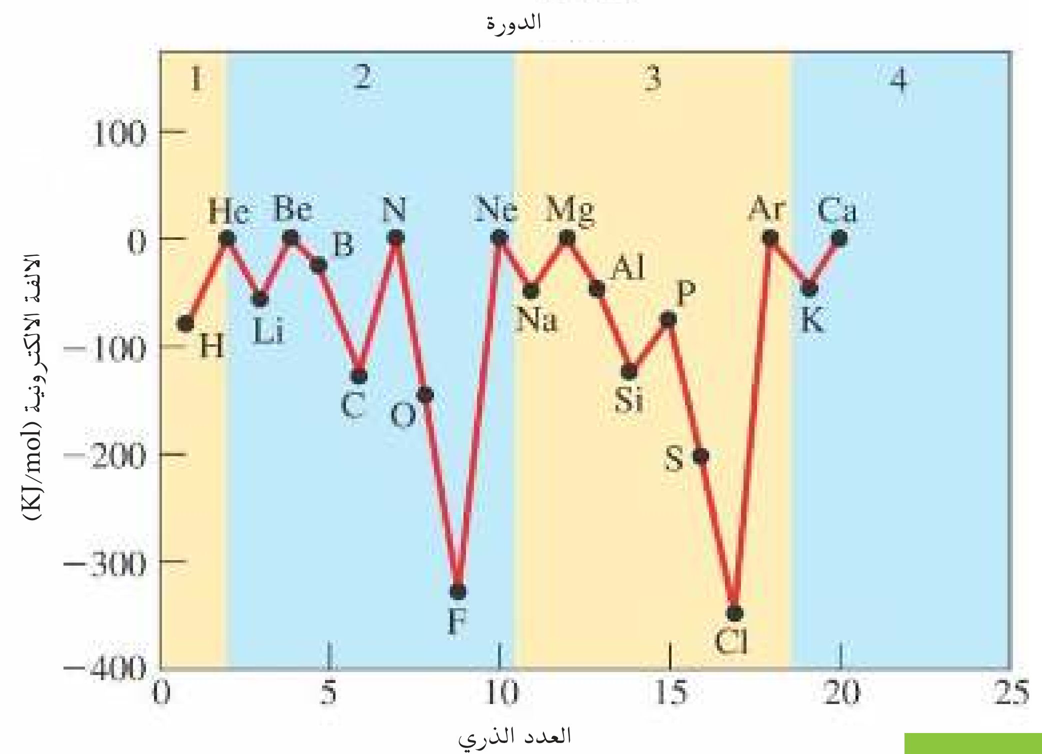
تعرف الالفة الالكترونية بمقدار الطاقة التي تنطلق من الذرة المتعادلة في الحالة الغازية عندما تكتسب الكتروناً مكوناً ايونات سالبة وحسب المعادلة الاتية:

$$F_g + e^- \longrightarrow F^-_g + 328kJ/mol$$

حيث تزداد الالفة الالكترونية في الدورات بزيادة العدد الذري وذلك لصغر الحجوم الذرية مما يسهل على النواة جذب الالكترون، وتقل الالفة الالكترونية في عناصر الزمرة الواحدة كلما زاد العدد الذري بسبب زيادة الحجم الذري. وكما توجد طاقة تأين اولى وثانية كذلك يوجد جذب الكتروني اول وثاني وبينما تنطلق بعض الطاقة عند اكتساب الالكترون الاول فكثير ماتمتص بعض الطاقة عند اكتساب الالكترون الثاني وذلك لوجود قوة تنافر بين الأيون السالب والالكترون المكتسب. أن انبعاث طاقة عند اضافة الكترون الى الذرة يؤدي الى الانتقال الى وضع ادنى من الطاقة اي الى حالة اكثر استقراراً وهذا يفسر ميل بعض الذرات الى اكتساب الالكترونات كما في عناصر المجموعة VII في التفاعلات الكيميائية للوصول الى حالة اكثر استقراراً وادنى مستوى من الطاقة. ان القيم المنخفضة في الالفة الالكترونية للغازات النبيلة والعناصر الموجودة في اقصى يسار الجدول الدوري يعزى الى عدم قدرتها على تكوين ايونات سالبة مقارنةً بالفلور (F) والكلور (Cl) والبروم (Br) التي تشكل ايوناتٍ سالبة بسهولة كما موضح في الشكل (3-9) .

هل تعلم

ان الالفة الالكترونية تقيس مدى شدة ارتباط الكترون اضافي بالذرة



الشكل 3-9

علاقة الالفة الالكترونية مع العدد الذري .

د-الكهرسلبية Electronegativity :

هي قدرة الذرات في الجزيئات على جذب الالكترونات نحوها من ذرات اخرى مرتبطة معها باصرة كيميائية. توجد قيم عددية للعناصر كما مبين في الشكل (3-10) وتصف هذه الارقام القدرة النسبية لذرة على تكوين اصرة اي تتحول الى حالة سالبة ويمكن حينئذ جذب الكترون مشارك ويمتلك عنصر الفلور اعلى كهرسلبية بالنسبة إلى اي عنصر في الجدول الدوري لانه يقع في نهاية دورته وعلى راس زمرته.

اما عناصر الغازات النبيلة فلا تكون اواصر كيميائية كثيرة ولم يتفق على قيمها بعد وبوجه عام تزداد الكهرسلبية في الدورة الواحدة من اليسار الى اليمين كلما زاد العدد الذري. فالعناصر الموجودة في اقصى يسار الجدول الدوري (زمرة IA ، IIA) لها كهرسلبية منخفضة والعناصر الموجودة على اقصى اليمين ماعدا المجموعة (0) لها كهرسلبية عالية وينسب إلى عناصر المجموعة (VII) قيم السالبية الكهربائية الاتية :

F=4.0 و Cl = 3.0 و Br = 2.8 و I = 2.5

ويكون ترتيب التناقص في الكهرسلبية منتظماً بخلاف الترتيب للالفة الالكترونية اما في الزمرة الواحدة فان الكهرسلبية تقل بزيادة العدد الذري اي كلما اتجهنا من اعلى الزمرة الى الاسفل.

هل تعلم

والان نتسائل مافائدة قيمة الكهرسلبية وتكون الاجابة على هذا السؤال بان احد هذه الفوائد هو بالتنبوء بأي الروابط أيونياً وايها تساهمي كما يمكن الاستفادة من الكهرسلبية في التنبوء في القطبية حيث كلما بعد عنصران عن بعضهما بالنسبة لقيم الكهرسلبية كلما وجب تكون اواصر اكثر قطبية وبذلك تكون اصرة بين H وCl اكثر قطبية من تلك الموجوده بين (Cl و Br) .

IA (1)	IIA (2)	IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIB (7)	VIIIB (8)	VIIIB (9)	VIIIB (10)	IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)
H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1.4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Ti 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1														

Below 1,0
1,0 – 3,0
Above 3,0

الشكل 3-10

قيم الكهرسلبية لبعض عناصر الجدول الدوري.

هـ-الخواص الفلزية واللافلزية :

تتميز الفلزات بعدد من الخواص منها البريق المعدني والتوصيل الكهربائي والحراري ودرجات الانصهار والغليان المرتفعة مثل الحديد والنحاس والخارصين بينما تتميز اللافلزات بان ليس لها بريق ولمعان وغالباً ماتكون هشة ودرجة انصهارها وغليانها منخفضة مثل الكبريت والكاربون والفسفور والغازات اما اشباه الفلزات فهي عناصر تجمع في صفاتها بين الفلزات واللافلزات مثل البورون والسليكون وتتدرج هذه الخواص في الجدول الدوري كما يلي:

في الدورة الواحدة تقل الخواص الفلزية وتزداد الخواص اللافلزية كلما زاد العدد الذري فنجد ان عناصر بداية الدورة كلها فلزات ثم تقل هذه الخاصية وتبدأ الخاصية اللافلزية بالظهور كلما اتجهنا الى يمين الدورة اي بزيادة العدد الذري فمثلاً في الدورة الثانية يظهر الليثيوم($_3Li$) والبريليوم($_4Be$) خواص فلزية بينما يظهر البورون($_5B$) خواص اشباه الفلزات ثم تاتي بقية عناصر الدورة الثانية مثل الكاربون والنتروجين والاوكسجين والفلور لتظهر خواص اللافلزات حيث يزداد العدد الذري .في الزمرة الواحدة تزداد الخواص الفلزية وتقل الخواص اللافلزية كلما زاد العدد الذري وتكون جميع عناصر الزمرتين (IIAوIA) فلزات بينما عناصر الزمرتين (VIIو0) لافلزات اما بقية الزمر فلا تكون جميع العناصر فيها من صنف واحد فمثلاً في الزمرة الخامسة يظهر (N) خواص لافلزية بينما يظهر (As) سلوك اشباه الفلزات وياتي البزموث وهو آخر عنصر في الزمرة الخامسة بصفات فلزية.

اما في الدورات فعناصر الدورة الاولى وهما (HeوH) لافلزات اما في الدورات الاربعة التي تليها يكون هنالك انتقال تدريجي من الخواص الفلزية الى الخواص اللافلزية اما في الدورة السادسة فجميع عناصرها من الفلزات عدا العنصرين الاخيرين فهما من العناصر اللافلزية اما عناصر الدورة السابعة فجميعها فلزات وتظهر العناصرالانتقالية وعناصر اللانثنيدات والاكتنيدات الخواص الفلزية. وكما في الشكل (3-11) .

نقصان الخواص الفلزية ←

زيادة الخواص الفلزية ↓

- فلزات (المجموعة الرئيسية)
- فلزات (العناصر الانتقالية)
- فلزات (العناصر الانتقالية الداخلية)
- اشباه فلزات
- لافلزات

العناصر الانتقالية

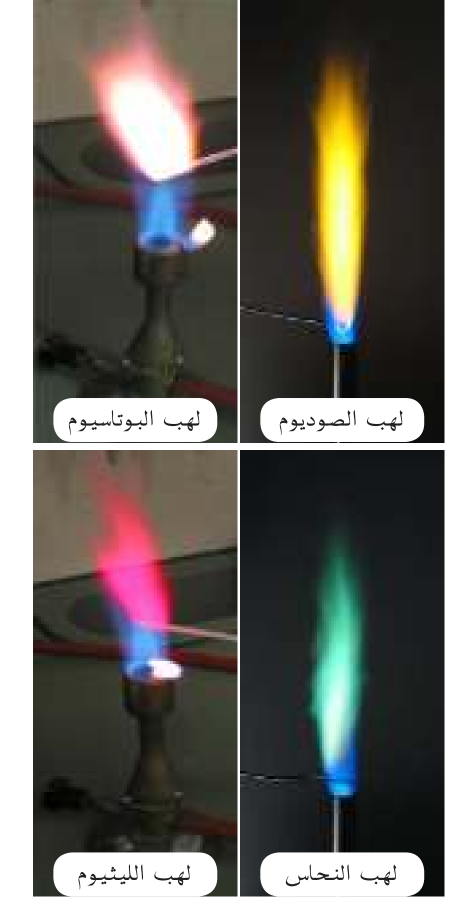
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIB (8)	VIIB (9)	VIIB (10)	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Ti	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111	112	113	114	115	116	117	118

العناصر الانتقالية الداخلية

6	اللانثنيدات	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
7	الاكتنيدات	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

الشكل 3-11

تغير الخواص الفلزية واللافلزية في الدورة والزمرة الواحدة.



و - طيف اللهب :

يمكن الحصول على طيف للعنصر وذلك بوضع العنصر او بخاره في انبوب تفريغ كهربائي تحت ضغط منخفض وجهد عال فتتهيج ذراته وتنبعث منه اطياف خطية ولكل عنصر طيف خطي مميز له لذلك توجد علاقة بين الطيف الخطي والتركيب الذري للعنصر وعلى ذلك يسمى الطيف الذري وعلى سبيل المثال تكون ذرة الهيدروجين في حالة استقرار اذا وجد الالكترون في مستوى الطاقة الاول وعند زيادة طاقة الالكترون فانه ينتقل الى مستوى طاقة اعلى ويقال ان الذرة مثارة او متهيجة وعند هبوط الالكترون من مستوى طاقة اعلى الى مستوى طاقة اقل فانه يفقد طاقة تساوي الفرق بين طاقة المستويين وتظهر تلك الطاقة على هيئة اشعاع كهرومغناطيسي (طيف) مصحوب بلون وله طول موجي وتردد محدد ولكل عنصر طيف خطي مميز له لذلك عند تسخين فلز الكالسيوم على لهب فانه يلون اللهب بلون احمر طابوقي والسترونتيوم بلون قرمزي والباريوم بلون اخضر مصفر والصوديوم بلون اصفر والبوتاسيوم بلون بنفسجي والسيزيوم بلون ازرق والرابيديوم بلون احمر غامق.

3-2 العناصر الانتقالية

3-2-1 مقدمة

تظهر العناصر الانتقالية في الدورات الرابعة والخامسة والسادسة والسابعة من الجدول الدوري وتمتلك ترتيباً الكترونياً تلعب الكترونات اوربيتالات d و f دوراً مهماً فيه.

ويمكن تقسيم هذه العناصر تقليدياً الى مجموعتين :-

مجموعة عناصر d ومجموعة عناصر f

تتألف مجموعة عناصر d من ثلاث سلاسل مكتملة وسلسلة رابعة غير مكتملة وفي كل سلسلة من السلاسل الثلاث عشرة عناصر وهذه السلاسل هي :-

1. السلسلة الانتقالية الاولى: وتبدأ من عنصر السكانديوم ($_{21}Sc$) الى عنصر الخارصين ($_{30}Zn$) .
2. السلسلة الانتقالية الثانية: وتبدأ من عنصر الايتريوم ($_{39}Y$) الى عنصر الكادميوم ($_{48}Cd$) .
3. السلسلة الانتقالية الثالثة: وتبدأ من عنصر اللانثانيوم ($_{57}La$) الى عنصر الذهب ($_{79}Au$) .

أما السلسلة الانتقالية الرابعة تبدأ بعنصر الاكتينيوم $_{89}Ac$ وتنتهي بعنصر دارامستادتيوم $_{110}Ds$ اي انها مؤلفة من (8) عناصر ويمكن ملاحظة هذه السلاسل من النظر الى الجدول الدوري [الشكل (3-1)] .

اما مجموعة f فتتألف من سلسلتين وفي كل سلسلة 14 عنصراً تسمى العناصر الانتقالية الداخلية، ويطلق على السلسلة الاولى اللانثنيدات وعلى السلسلة الثانية الاكتنيدات، وهاتان السلسلتان هما :

1. سلسلة اللانثنيدات وتبدأ من عنصر السيريوم Ce عدده الذري 58 الى عنصر الوتيتيوم Lu عدده الذري 71.
2. سلسلة الاكتنيدات وتبدأ من عنصر الثوريوم Th عدده الذري 90 الى عنصر لورتسيوم Lr عدده الذري 103.

وفي كل سلسلة يبقى الترتيب الالكتروني لمستويات الطاقة الممتلئة ذات عدد الكم الرئيسي الاعلى ثابتاً بينما تمتلىء تدريجياً مستويات الطاقة الداخلية d (n -1) و f (n-2) بازدياد العدد الذري [الجدول (3-1)].

ففي سلاسل العناصر الانتقالية تمتلىء تدريجياً اوربيتالات 3d و 4d و 5d اما السلسلتان الانتقاليتان الداخليتان فتمتلىء فيها اوربيتالات 4f و 5f بالالكترونات تدريجياً. وبهذا يمكن تعريف العنصر الانتقالي بانه العنصر الذي يمتلك توزيعاً الكترونيا تكون فيه اوربيتالات d او f ممتلئة جزئيا في حالة الذرة المتعادلة او المتحدة كيميائيا في مركباتها .



ايونات املاح العناصر الانتقالية ومحاليلها من اليسار الى اليمين.
Mn^{2+}،Fe^{2+}،Co^{2+}،Ni^{2+}،Cu^{2+}،Zn^{2+}

الجدول (3-1) الترتيب الالكتروني للعناصر الانتقالية

الترتيب الالكتروني	الاسم	الرمز	العدد الذري
السلسلة الانتقالية الأولى			
$[_{18}Ar]\ 3d^1\ 4s^2$	Scandium	Sc	21
$[_{18}Ar]\ 3d^2\ 4s^2$	Titanium	Ti	22
$[_{18}Ar]\ 3d^3\ 4s^2$	Vanadium	V	23
$[_{18}Ar]\ 3d^5\ 4s^1$	Chromium	Cr	24
$[_{18}Ar]\ 3d^5\ 4s^2$	Manganese	Mn	25
$[_{18}Ar]\ 3d^6\ 4s^2$	Iron	Fe	26
$[_{18}Ar]\ 3d^7\ 4s^2$	Cobalt	Co	27
$[_{18}Ar]\ 3d^8\ 4s^2$	Nickel	Ni	28
$[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^1$	Copper	Cu	29
$[_{18}Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2$	Zinc	Zn	30
السلسلة الانتقالية الثانية			
$[_{36}Kr]\ 4d^1\ 5s^2$	Yttrium	Y	39
$[_{36}Kr]\ 4d^2\ 5s^2$	Zirconium	Zr	40
$[_{36}Kr]\ 4d^3\ 5s^2$	Niobium	Nb	41
$[_{36}Kr]\ 4d^5\ 5s^1$	Molybdenum	Mo	42
$[_{36}Kr]\ 4d^5\ 5s^2$	Technetium	Tc	43
$[_{36}Kr]\ 4d^7\ 5s^1$	Ruthenium	Ru	44
$[_{36}Kr]\ 4d^8\ 5s^1$	Rhodium	Rh	45
$[_{36}Kr]\ 4d^{10}$	Palladium	Pd	46
$[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^1$	Sllvar	Ag	47
$[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2$	Cedmium	Cd	48
السلسلة الانتقالية الثالثة			
$[_{54}Xe]\ 5d^1\ 6s^2$	Lanthanum	La	57
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$	Hafnium	Hf	72
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$	Tantaium	Ta	73
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$	Tungsten	W	74
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$	Rhenium	Re	75
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$	Osmium	Os	76
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$	Iridium	Ir	77
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^9\ 6s^1$	Platinum	Pt	78
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$	Gold	Au	79
$[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$	Mercury	Hg	80

ان تحديد تعريف العنصر الانتقالي بالتوزيع الالكتروني للذرة المتعادلة يستثني النحاس والفضة والذهب التي تكون ترتيباتها الالكترونية في حالة الاستقرار $(n-1)d^{10}\ ns^1$ وكذلك الخارصين والكادميوم والزئبق، $(n-1)d^{10}\ ns^2$ ومن ناحية اخرى اذا كان وجود الكترونات في الذرات المتحدة كيميائيا هي الخاصية الوحيدة تستثنى عناصر Y و La و Ac.

3-2-2 الخواص العامة

1 - الخواص الفيزيائية

إن جميع عناصر d الانتقالية فلزات لها كثافة عالية على العموم وحجم ذري واطىء ودرجات انصهار وغليان عالية . وتنصهر وتغلي العناصر الاخيرة من الزمرة في درجات حرارة اوطأ بشكل متميز مقارنة بالعناصر الاخرى من الزمرة، والزئبق وهو العنصر الاخير من السلسلة الانتقالية يمثل الاستثناء الملاحظ من الفلزات لكونه سائلا تحت الظروف الاعتيادية. تمتلك عناصر سلسلة اللانثنيدات خواصا فلزية حيث تظهر بريقا فلزيا وموصلة جيدا للكهربائية والحرارة وكذلك ان درجات انصهارها وغليانها عالية كما هو متوقع.

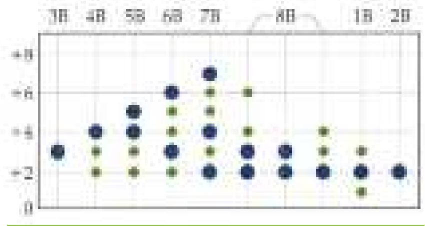
2. الخواص الكيميائية

أ - عناصر مجموعة d :

بشكل عام ان عناصر المجموعة d غير فعالة نسبيا مع الاوكسجين والهالوجينات والكبريت والنتروجين والهيدروجين وبخار الماء في الظروف الاعتيادية ولكن في درجات حرارية عالية يتم التفاعل مع هذه الكواشف بشكل اكثر سهولة.

تتفاعل مجموعة العناصر الانتقالية مع الهيدروجين تحت ظروف معينة لتكوين مواد ذات تراكيب سميت بالهيدريدات البينية. وقد تضمن هذا الاسم في الاصل ان ترتيب ذرات الفلز هو تقريبا نفس الترتيب من بلورة الفلز بينما تدخل ذرات الهيدروجين المسافات البينية. وبالرغم من ان هذا ليس هو الواقع فان المصطلح لا يزال متداولا. وهذه الهدريدات تشغل حجما يفوق حجم الفلز الذي تكونت منه ولها مظهر فلزي. وتحضر بالاتحاد المباشر بين الفلز والهيدروجين عند درجات حرارة مرتفعة، فنجد مثلا ان البلاتين والبلاديوم والحديد فلزات نفاذة للهيدروجين عند درجات الحرارة المرتفعة، كما يمتص التنتالوم الهيدروجين مكوناً ناتج سهل الكسر.

وتتفاعل عناصر مجموعة d تفاعلاً مباشراً عند تسخين مخلوط الكاربون والعنصر عند درجات تفوق حوالي $2200^\circ C$ منتجة



لاتوجد حالات تاكسد صفر في سلسلة العناصر الانتقالية الاولى كما هو موضح في الدوائر الاكبر حجماً في الرسم البياني.

الكاربيدات. وتتميز الكاربيدات بدرجات الانصهار عالية كما انها صلدة جداً وهي على مجموعتين مجموعة ذات صيغة عامة MC و M_2C مثل كاربيدات التيتانيوم والزركونيوم والهافنيوم والفناديوم وغيرها. وتتميز هذه الكاربيدات بخمول كيميائي فكاربيد التيتانيوم TiC مثلاً لايتأثر بالماء أو بالمحاليل المائية لحامض الهيدروكلوريك حتى عند درجة 600°C.

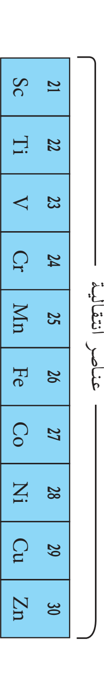
ب- عناصر المجموعة f اللانثنيدات:

ان فلزات اللانثنيدات لينة واكثر فاعلية مع الكواشف المعروفة من عناصر المجموعة d ، لذا فان اللانثنيدات تتفاعل ببطء مع الهالوجينات مكونا مركبات MX_3 ومع الاوكسجين مكونا M_2O_3 في درجة حرارة الغرفة ولكنها تشتعل بسهولة مع هذه الكواشف في درجة حرارة اعلى من 200°C وتتفاعل مع الكبريت في درجة غليانه مكونة المركب M_2S_3 ومع النتروجين في درجة حرارة اعلى من 1000°C مكونة المركب MN.

وفي درجة حرارة اعلى من 300°C تتفاعل اللانثنيدات سريعاً مع الهيدروجين مكونة نوعاً من الهيدريدات ويعطى التفاعل مع البورون والكاربون في درجات حرارة عالية البوريدات والكاربيدات على التوالي.

3-2-3 السلسلة الانتقالية الاولى

تقع عناصر هذه السلسلة (اعتباراً من السكانديوم الى الخارصين (الزنك) في الدورة الرابعة من الجدول الدوري بين الكالسيوم Ca في الزمرة (IIA) والكاليوم Ga في الزمرة (IIIA) والجدول (3-4) يبين الترتيب الالكتروني لهذه العناصر. وتدعى هذه العناصر بالعناصر الانتقالية أو مجموعة عناصر d بسبب امتلاكها مستوى الطاقة الداخلي 3d. والمقترح ان العناصر الانتقالية للدورة الرابعة او السلسلة الانتقالية الاولى يجب ان تنتهي بعنصر النيكل لان مستوى طاقة 3d للعنصرين التاليين (النحاس والخارصين) مملوء، والحقيقة ان النحاس يظهر صفات متعددة مميزة للعناصر الانتقالية واما الزنك فيظهر صفات وسطية بين العناصر الانتقالية وعناصر الزمرة الرئيسية. لهذا من المناسب ان يعد كلاً من النحاس والخارصين ضمن السلسلة الاولى من العناصر الانتقالية. ان اختلافات الترتيب الالكتروني التي تميز العناصر الانتقالية من بقية العناصر الاخرى، تقود الى بروز صفات فيزيائية وكيميائية مميزة للعناصر الانتقالية ان هذه الصفات ليست بالضرورة صفات تنفرد بها العناصر الانتقالية الا انها مجتمعة تعطي للعناصر الانتقالية سلوكاً مميزاً عن سلوك اي نوع اخر من العناصر. ويمكن حصر هذه المميزات بالنسبة إلى عناصر السلسلة الانتقالية الاولى:



سلسلة العناصر الانتقالية الاولى

أ- الصفات الفلزية :

من ابرز صفات عناصر السلسلة الانتقالية الاولى هي انها جميعاً من الفلزات وذات درجات انصهار وغليان عالية وموصلات جيدة للحرارة والكهربائية وهي عموماً مواد صلدة وقوية وتكون السبائك مع بعضها وان امتلاك هذه الصفات يعطيها اهمية تكنولجية فريدة من نوعها. وبالرغم من أن العناصر الانتقالية اكثر كثافة وصلابة ولها درجات غليان اعلى من الزمر الرئيسية الا انه ليس هناك زيادة منتظمة في درجة هذه الصفات كلما زادت الاعداد الذرية. ان فلزات عناصر هذه السلسلة تقسم على مجموعتين الاولى من Sc الى Mn والثانية من Mn الى Zn مع وجود ذروات عند Ti و V وعند Co وNi.

أن تقسيم السلسلة الى مجموعتين له علاقة بأمتلاء اوربيتالات d، فمستوى طاقة 3d للمنغنيز هو نصف ممتلئ وبعدئذٍ تصبح اوربتالات d المشغولة بالالكترونات منفردة ممتلئة بالكترونات زوجية الى ان يصبح الامتلاء كاملاً عند النحاس والخارصين .

أن الترتيب الالكتروني $3d^5$ في الكروم و$3d^{10}$ في النحاس يحصل على حساب أزالة الكترون من مستوى 4s لغرض الحصول على الترتيب الاكثر استقراراً. مما يشير الى ان هذه العناصر مهيأة لتحرير اكبر عدد من الكترونات التكافؤ الخارجي من اجل الارتباط الفلزي مما يعطي اعلى طاقات ارتباط ويتم بلوغها في منتصف السلسلة.

ب- حالات الاكسدة:

توجد اكثر من حالة تأكسد في جميع العناصر الانتقالية فمثلاً يوجد للحديد حالتا تأكسد هما +2 و +3 كذلك توجد لذرة عنصر الكوبلت حالتي تأكسد +2 و +3 كذلك لعنصر الكروم Cr توجد حالات تأكسد عديدة هي +2 و +3 و +4 و +5 و +6 في مركباتها الايونية والتساهمية وتصل حالة التأكسد في العناصر الانتقالية الى +7 في حالة المنغنيز كما في مركب برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$، الجدول (3-2)، والسبب في حالة التأكسد المتعددة للذرة الواحدة في العناصر الانتقالية يعود الى عدد الالكترونات في الغلاف الخارجي ns و(n-1)d لذرة ذلك العنصر حيث تبدأ فقد الالكترونات من ns اولاً ثم من(n-1)d حيث يتم فقد هذه الالكترونات واحداً بعد الاخر على ان لايزيد عدد الالكترونات في d على خمسة الكترونات. ولكل الكترون يفقد تظهر حالة تأكسد فنجد أن للمنغنيز حالة تأكسد +1 و +2 و +3 و +4 و +5 و +6 و +7 ونظراً لصعوبة فقدان جميع الالكترونات في (n-1)d بسبب حاجتها الى طاقة تأين عالية لذلك تفضل تكوين الاواصر التعاضدية (تناسقية) والايون الناتج يكون عامل مؤكسد قوي يسحب الالكترونات من الذرات المجاورة. ان اعلى حالة تأكسد تبلغها ذرات العناصر الانتقالية في السلسلة الاولى يعتمد على :

1 . قوة العامل المؤكسد .
2. طبيعة المركب الناتج .

رمز العنصر	الترتيب الالكتروني لاوربيتاليين الخارجيين ns و (n- 1) 3d	حالات التأكسد المتعددة	اعلى حالة تأكسد	حالة التأكسد الاكثر استقراراً
Sc	$4s^2\ 3d^1$	+3	+3	+3
Ti	$4s^2\ 3d^2$	+3 و +4	+4	+4
V	$4s^2\ 3d^3$	+2 و +3 و +4 و +5	+5	+4
Cr	$4s^2\ 3d^5$	+2 و +3 و +6	+6	+3
Mn	$4s^2\ 3d^5$	+2 و +3 و +4 و +5 و +6 و +7	+7	+2
Fe	$4s^2\ 3d^6$	+2 و +3	+6	+3
Co	$4s^2\ 3d^7$	+2 و +3	+4	+2
Ni	$4s^2\ 3d^8$	+2 و +3	+4	+2
Cu	$4s^1\ 3d^{10}$	+1 و +2	+3	+2
Zn	$4s^2\ 3d^{10}$	+2	+2	+2

الجدول (3-2) حالات التأكسد التي تبلغها سلسلة العناصر الانتقالية الاولى

من الجدول (3-2)يمكن ملاحظة الاتي :-

1 - وجود حالات التأكسد (+2) المألوفة عند فقدان الكتروني $4s^2$.

2 - الزيادة في عدد حالات التأكسد من السكانديوم (Sc) الى (Mn) وفي العنصر الاخير تتفق حالة التأكسد مع فقدان الكترونات $3d^5$ و $4s^2$.

3 - النقصان الحاد في عدد حالات التأكسد بعد المنغنيز بسبب صعوبة ازالة الالكترونات بعد ازدواجها.

ج - الخواص الحامضية والقاعدية :

تعتمد الخواص القاعدية والحامضية للعناصر الانتقالية حسب مفهوم لويس على حالة التأكسد . اذ كلما زداد عدد تأكسد العنصر قلت الصفات القاعدية وازدادت الصفات الحامضية وكما هو موضح في الجدول (3-3) بالنسبة إلى عنصر المنغنيز في اكاسيده .

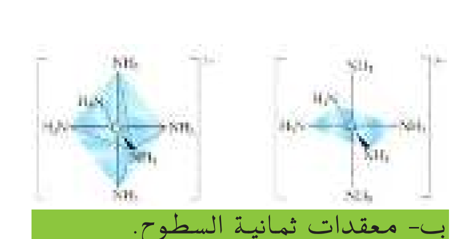
الجدول (3-3) الخواص الحامضية والقاعدية للعنصر الانتقالي المنغنيز في اكاسيده

اسم الاوكسيد	صيغته	الصفة	عدد التأكسد
اوكسيد المنغنيز	MnO	قاعدي	+2
ثلاثي اوكسيد ثنائي المنغنيز	Mn_2O_3	قاعدي ضعيف	+3
ثنائي اوكسيد المنغنيز	MnO_2	امفوتيري	+4
ثلاثي اوكسيد المنغنيز	MnO_3	حامضي	+6
سباعي اوكسيد ثنائي المنغنيز	Mn_2O_7	حامضي اقوى	+7

د- تكوين المعقدات التناسقية :

تسلط الايونات الموجبة للعناصر الانتقالية تجاذباً كهروستاتيكياً قوياً على الجزيئات أو الايونات التي تحتوي على زوج أو اكثر من الالكترونات غير المتأصرة وتعرف مثل هذه الجزيئات أو الايونات بالليكيندات (ligands) وينتج من هذا التجاذب مايسمى بالمعقد التناسقي. وبهذا يمكننا القول أن المعقد التناسقي عبارة عن ذرة مركزية غالباً ما تكون لعنصر انتقالي تحيط بها مجموعة من الذرات أو الجزيئات أو الايونات تسمى اللكيندات.فالذرة المركزية غالباً ماتكون من الفلزات الانتقالية اما الليكند فقد يكون ايوناً سالباً احادي الذرة مثل ايون الهاليد او قد تكون جزيئة متعددة الذرات أو ايوناً يحتوي على ذرة واهبة تنتمي الى ذرة مجموعة الاوكسجين او النتروجين مثل H_2O أو NH_3 أو CN أو NO_2 وغيرها. ويستعمل اصطلاح العدد التناسقي للاشارة الى عدد الذرات الواهبة للالكترونات المتصلة بالذرة المركزية. فالعدد التناسقي لذرة الحديد في الايون التناسقي $[Fe(CN)_6]^{4-}$ يساوي 6، وحالة التأكسد للحديد يساوي 2+.
اما العدد -4 فيمثل شحنة الايون المعقد والتي تساوي (المجموع الجبري لشحنات العدد التناسقي وشحنة الذرة المركزية) حيث مجموع شحنة العدد التناسقي يساوي (-6)وشحنة الايون المركزي تساوي (+2)لذلك يكون الفرق بينهما هو (-4) التي تمثل شحنة الايون المعقد. ويتغير العدد التناسقي من عنصر لاخر ولكن في المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية في حالتي التأكسد 2+و3+ يكون العدد التناسقي عادةً يساوي 4 أو 6 ومن امثلة هذه المعقدات هي $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Ni(CO)_4]^{2+}$ والاشكال الشائعة لمثل هذه المعقدات هي اشكال ثمانية السطوح للعدد التناسقي 6 ورباعية السطوح للاعداد التناسقية 4 وهناك اشكال اخرى مثل الخطية وثنائي الهرم المثلثي وغيرها وهذه الاشكال معقدة سوف يطلع الطالب عليها في دراسته الجامعية .

أ - معقدات رباعية السطوح.



ب- معقدات ثمانية السطوح.

هـ -اللون:

تتميز جميع المعقدات للعناصر الانتقالية بالوانها المتميزة الزاهية فمثلاً كبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$ لها لون ازرق فاتح بينما $Ni(OH)_2$ ذو لون اخضر فاتح ورابع امونيا النحاس (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ذات لون ازرق غامق وغيرها.

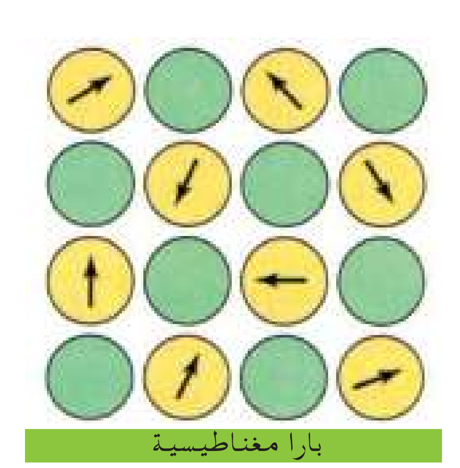
و - الصفات المغناطيسية

تمتلك الالكترونات شحنة وينشأ عن حركتها تأثيران مغناطيسيان احدهما يصاحب العدد الكمي L والاخر يصاحب العدد الكمي s وهذان التأثيران معاً يمنحان كل الكترون صفات قطب مغناطيسي صغير

ذي عزم مغناطيسي في الاغلفة الممتلئة بالالكترونات يعادل العزم المغناطيسي لكل منهما الاخر والذرة ككل ستمتلك محصلة عزم مغناطيسي فقط في حالة وجود الكترونات منفردة في مدار التكافؤ وعندما يحصل ذلك سيجعل المجال المغناطيسي الخارجي المسلط الى توجيه العزوم المغناطيسية للذرات باتجاه ذلك المجال ويسمى مثل هذا السلوك بالبارامغناطيسية (Paramagnetism) وعندما تكون جميع الالكترونات مزدوجة في الاوربيتالات الخارجية ففي هذه الحالة تتولد بالحث مجالات مغناطيسية تعاكس المجال المغناطيسي المولد لها وهذا يجعل المادة تتنافر مع المجال المغناطيسي الخارجي ويعرف هذا السلوك بالدايا مغناطيسية (Diamagnetism) فمثلاً نجد ان الحديد كعنصر ينجذب نحو المجال المغناطيس وذلك لوجود الكترونات منفردة في غلافه الخارجي حيث يكون الغلاف الخارجي لذرة الحديد (3d).

انواع السلوك المغناطيسي


دايا مغناطيسية

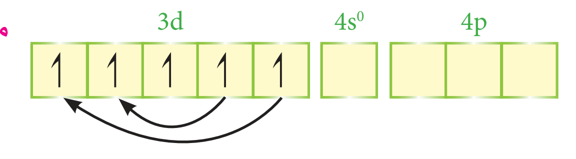

بارا مغناطيسية

3d				
⥮	↿	↿	↿	↿

ولكن اذا كان الحديد ضمن ايون تناسقي كما في $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (سادس سيانو حديدات II) فأنه لاينجذب نحو المجال المغناطيسي لان اوربيتالات الغلاف الخارجي لايون الحديد (II) قد تشبعت بالالكترونات الممنوحه من قبل الليكندات (CN^-).

اما في المركب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ سداسي سيانو حديدات (III) حيث يكون فيه ايون الحديد الثلاثي ينجذب نحو المجال المغناطيسي (بارا مغناطيسي) بسبب وجود الكترون منفرد في اوربيتالات الغلاف الخارجي 3d لايون الحديد الثلاثي كما هو موضح في الشكل الاتي:

$_{26}Fe^{3+}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^0$ $3d^5$



معلومة

اللون الاخضر يمثل المزدوجات الالكترونية

واللون الاصفر يمثل الالكترونات المفردة

وعند اقتراب الليكند (مجموعة تناسقية) مثل (CN^-) والتي لها مجال لكندي عالٍ من اوربيتالات 3d لايون الحديد الثلاثي تعمل على ازدواج الالكترونات في اوربيتالات 3d لايون الحديد وكما هو موضح في الشكل الاتي :

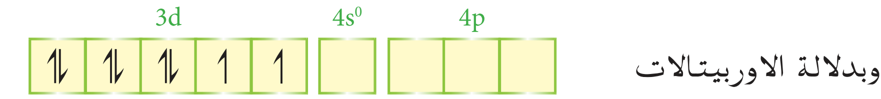
3d					$4s^0$	4p		
⥮	⥮	↿	x	x	x	x	x	x
			CN^-	CN^-	CN^-	CN^-	CN^-	CN^-

ان الالكترونات الممنوحة من قبل المجاميع التناسقية وضعت بشكل (X) تمييزاً لها من الالكترونات غير الممنوحة من المجاميع التناسقية (⥮).

ومن الايونات المعقدة التي لها صفة بارامغناطيسية هي $[NiCl_4]^{2-}$ حيث يكون الغلاف الخارجي (3d) لايون Ni^{+2} يحتوي على الكترونين منفردين لذلك يظهر صفة منفردة بارا مغناطيسية.

$_{28}Ni^{2+}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^0$ $3d^8$

وبدلالة الاوربيتالات





فيرو مغناطيسية

ولو اخذنا عنصر الخارصين ($_{30}Zn$) نلاحظ من ترتيبه الالكتروني ان جميع الالكترونات في غلافه الخارجي تكون بشكل ازواج وبذلك فانه لاينجذب نحو المجال المغناطيسي

$_{30}Zn$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$

3d $4s^2$

⥮ ⥮ ⥮ ⥮ ⥮ | ⥮

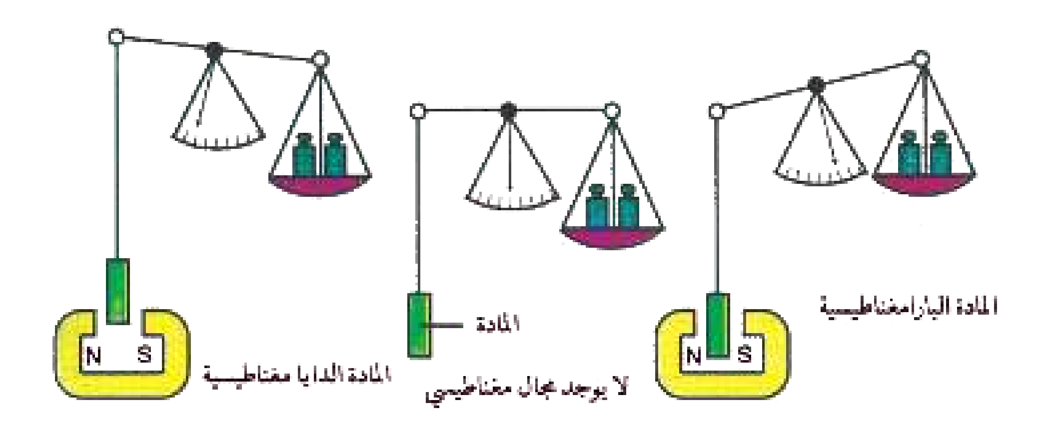
وثمة نوع ثالث من السلوك المغناطيسي وهو الفيرومغناطيسية (Ferromgnetism) التي هي في الواقع نادرة جداً لكنها ذات اهمية بالغة، وهي حالة خاصة من البارامغناطيسية وتحصل في المركبات التي تحتوي على جزء كبير من الذرات او الايونات المحتوية على الكترونات منفردة . ولهذا النوع من المركبات وفي الظروف الملائمة تتفاعل الالكترونات المنفردة لكل ذرة وتنظم انفسها مع الالكترونات المنفردة للذرات المجاورة وتعاد هذه العملية خلال كل الذرات في المركب . وعليه فإن التأثير يؤدي الى تشييد مغانط دائمية ، ويمكن ملاحظة السلوك الفيرومغناطيسي بصورة رئيسة بين الفلزات والسبائك واوكسيدات العناصر الانتقالية وبتأثير اقل في اوكسيدات العناصر الانتقالية الداخلية.



مغناطيسيات دائمة مصنوعة من مواد فيرومغناطيسية

ميزان كوي Gouy balans

يمكن معرفة المادة ذات صفات دايا او بارا مغناطيسية باستعمال جهاز حساس يعرف باسم ميزان كوي(Gouy balance) حيث يحتوي هذا الجهاز على ميزان حساس جداً تعلق في احدى كفتيه المادة المراد معرفة خواصها المغناطيسية وتوضع الاوزان المكافئة لوزن المادة في الكفة الثانية وكما هو موضح في الشكل (3-12).



شكل 3-12

ميزان كوي

حيث توضع المادة في مجال مغناطيسي قوي فاذا كانت ذات صفات بارامغناطيسية فانها سوف تنجذب نحو المجال المغناطيسي وتزداد قراءة الميزان اما اذا كانت المادة دايامغناطيسية فانها سوف تتنافر مع المجال وتقل قراءة الميزان.

و- الفعالية كعوامل مساعدة:-

ان العوامل المساعدة المشتقة من العناصر الانتقالية ذات اهمية كبيرة في كثير من العمليات والانظمة البايولوجية ولاغنى عنها في الصناعات الكيميائية أيضاً. حيث أن لجميع العناصر الانتقالية تقريباً قدرة في السلوك كعوامل مساعدة أما في حالاتها الحرة أو بهيئة مركبات . ويحتمل ان تأتي هذه القدرة أما من أستعمال أوربيتالات d أو من تكوين مركبات تستطيع أن تمتص وتنشط المواد المتفاعلة. وقدرة مركبات هذه العناصر في السلوك كعوامل مساعدة ناتجة من قابليتها على تهيئة مسالك ذات طاقة منخفضة للتفاعلات وذلك أما بأحداث تبدل في حالة التأكسد أو بواسطة تكوين مركبات وسطية مناسبة.

3-2-4 اللانثنيدات والاكتنيدات

Lanthanides and Actinides

1 . اللانثنيدات :

اللانثانيوم (La) (عدده الذري 57) ويظهر كأول عنصر في سلسلة العناصر الانتقالية الثالثة وله الترتيب الالكتروني $[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^{2}\ 5p^{6}\ 5d^{1}\ 6s^{2}$. والعنصر الذي يليه هو السيريوم (Ce) (وعدده الذري 58)وله ترتيب الكتروني $[_{36}Kr]\ 4d^{10}\ 4f^{1}\ 5s^{2}\ 5p^{6}\ 5d^{1}\ 6s^{2}$. حيث تبدأ الالكترونات بأشغال مستوى الطاقة (مستوى القمة) 4F الىأن نصل الى عنصر اللوتيتيوم (Lu) عدده الذري (71) وبعده يعود مستوى 4d الى الامتلاء .

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

سلسلة اللانثنيدات

والعناصر من اللانثانيوم الى اللوتيتيوم تسمى باللانثانيدات وهي السلسلة الانتقالية الداخلية الاولى وتتكون من 14 عنصر.

وقد سميت هذه العناصر بالأتربة النادرة (Rear earth) لأنها توجد في مخاليط غير مألوفة كما كان يعتقد بأنها عناصر (اتربة) أو أكاسيد.

تتشابه عناصر اللانثنيدات بعضها البعض الاخر لدرجة كبيرة بحيث أن الفصل بينها يشكل مشكلة رئيسة لأن جميع مركباتها متشابهة جداً، حيث تظهر حالة التأكسد (3+) وتبين هذه الحالة الصفات الأيونية السائدة وهي في ذلك تشابه أيونات فلزات الاتربة القلوية عدا انها ثلاثية موجبة وليس ثنائية موجبة .

لايوجد ايروبيوم (Eu) (وهو احد عناصر هذه السلسلة) بصورة حرة في الطبيعة ولم يتسنى اكتشافه إلا عند الحصول عليه ضمن ناتج الانشطار النووي.

2. الاكتنيدات :

وبطريقة مشابهة لسلسلة اللانثنيدات تبدأ الاكتنيدات بعنصر الاكتينيوم (Ac) عدده الذري 89 وله الترتيب الالكتروني $[_{54}Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^{2}\ 6p^{6}\ 6d^{1}\ 7s^{2}$. وقبل ان يعرف عن امكانية وجود عناصر بعد اليورانيوم فقد وضعت العناصر الطبيعية الاثقل مثل الثوريوم واليروتكتينيوم واليورانيوم في الدورة السادسة من التصنيف الدوري بصورة ترادف عناصر الهافنيوم والتاتاليوم والتنكستن. ولهذا فقد أستدل أن هذه العناصر كانت بداية لسلسلة جديدة من أربعة عشر عنصراً التي يمتلئ فيها مستوى الكم السادس تماماً بنفس طريقة امتلاء مستوى الكم الخامس لعناصر الهافنيوم والتانتالوم والتنكستن. ان اكتشاف عدة عناصر مابعد اليورانيوم ودراسة صفاتها تبين في الحقيقة نشوء سلسلة أنتقالية داخلية جديدة تبدأ بعد الاكتينيوم. لذا فالعناصر مابعد الاكتينيوم تدعى الان بالاكتنيدات. ومهما كان مدى حالات التأكسد التي تمتلكها الاكتنيدات فلها دائماً حالة تأكسد 3+ ضمن حالات التأكسد.

وفي الاكتنيدات يكون عنصر الكيوريوم (Cm) ضمن العناصر الذي يحتمل أن يكون غلافه الثانوي الداخلي نصف مملوء، والغالبية العظمى لمركباته يكون الكيوريوم ثلاثياً موجباً، بينما العناصر فوق الاميريسيوم تسلك حالات تأكسدية عديدة مثال ذلك 2+، 3+، 4+، 5+، 6+ وعنصر البيركيليوم (Bk) بعد الكيوريوم يسلك حالات تأكسدية 3+، 4+. ان هذا التعدد في حالات الاكسدة لعناصر الاكتنيدات الى حد عنصر الاميرسيوم تجعل كيمياء عناصر هذه السلسلة معقداً جداً.

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

سلسلة اللاكتنيدات

بالاضافة الى هذا ففي عنصر الكادولينيوم (Gd) يكون المستوى الثانوي مملوءً الى نصفه بالالكترونات . وكما هو معروف فأن هذا يمثل بصورة خاصة الترتيب الالكتروني والتأين. لذا يكون الكادولينيوم أيونات Gd^{3+} فقط ،(بفقدان ثلاثة الكترونات خارجية) ولايظهر ميلاً الى إضافة أو فقدان الالكترونات في المستوى الداخلي النصف مملوء. وهذا السلوك يمكن مقارنته مع العنصر الذي يأتي قبل الكادولينيوم وهو ايروبيوم (Eu)، وهذا العنصر يسلك حالة تأكسد +2 وكذلك +3، والعنصر الذي يليه وهو التيربيوم (Tb) يسلك الحالات التأكسدية +3و +4.

وسنتناول الحديد كمثال على العناصر الانتقالية.

3-3 الحديد Iron

3-3-1 المقدمة


مغنتايت

يعتبر الحديد الفلز الثاني بعد الالمنيوم والعنصر الرابع بعد الاوكسجين والسليكون والالمنيوم من حيث نسبته في القشرة الارضية ، ويعتقد ان مركز الارض يتكون بصورة رئيسية من الحديد والنيكل . وينتشرالحديد في القشرة الارضية متحداً مع عناصر اخرى مكوناً خاماته المتعددة وهي الهيماتايت (hematite) الذي يحتوي على Fe_2O_3 والمغنتايت (magnetite) الذي يحتوي على Fe_3O_4 والليمونيت (limonite) الذي يحتوي على FeOOH وسدرايت الذي يحتوي على $FeCO_3$ كما يعتبر الحديد العنصر الانتقالي الاكثر اهمية وانتشاراً في الانظمة الحياتية ، فهو احد العناصر الداخلة في تركيب هيموكلوبين الدم ويوجد كذلك مع المولبيدنيوم في تركيب الانزيم الخاص بتثبيت النتروجين ، وهو احد العناصر الضرورية التي تكون مادة الكلوروفيل الخاص بصناعة الغذاء في النبات .


ليمونايت

3-3-2 موقع الحديد في الجدول الدوري

يقع الحديد في الجدول الدوري وفي الدورة الرابعة الزمرة الثامنة B، ويمتلك الترتيب الالكتروني الاتي :

$$_{26}Fe : 1s^2 \; 2s^2 \; 2p^6 \; 3s^2 \; 3p^6 \; 4s^2 \; 3d^6$$


هيماتايت

ولكون الحديد عنصراً انتقالياً فان الكترونات التكافؤ تقع ضمن الغلافين الخارجيين [ns ، (n-1)d] الا انه لا يظهر حالة التأكسد مساويه لهذا العدد (8). ان اكثر حالات التاكسد المعروفة في الحديد هي +2 و +3 وان عملية فقدان الكترونين من ذرة الحديد لتكوين ايون الحديد(II) او فقدان ثلاثة الكترونات لتكوين ايون الحديد (III) تعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة . كما ان العلاقة بين حالتي التاكسد يمكن تمثيلها بالمعادلة ادناه :



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

تبين المعادلة اعلاه ان ايون الحديد (II) يمكن ان يتأكسد (يفقد الكترون) ليتحول الى ايون الحديد (III) او ان ايون الحديد (III) يختزل (يكتسب الكترون) ليتحول الى ايون الحديد (II).

3-3-3 خواص الحديد

الحديد فلز ابيض لماع عندما يكون نقياً ويتصف بجميع الصفات الخاصة بالفلزات كالصلادة والتوصيل الحراري والكهربائي الجيدين وقابلية الطرق والسحب وغيرها من الصفات. وهو من الفلزات القابلة للتمغنط درجة انصهاره 1528°C ودرجة غليانه 2861°C وكثافته $7.86\ g/cm^3$ بدرجة 25°C .



3-3-4 تفاعلات الحديد

1 . لا يتفاعل الحديد في درجات الحرارة الاعتيادية مع الهواء الجاف ولا يتفاعل مع الماء الخالي من الهواء المذاب ولكنه يتفاعل باوكسجين الهواء الرطب مكوناً طبقة بنية اللون مائلة الى الاحمرار تدعى الصدأ. تنفصل هذه الطبقة من سطح الحديد على شكل قشور، وهي عبارة عن اوكسيد الحديد المائي (III) ولا يتوقف تكون الصدأ عند السطح الخارجي لقطعة الحديد (وذلك بسبب نفاذية وعدم تماسك طبقة الاوكسيد المتكونة).

$$4Fe + 3O_2 + nH_2O \longrightarrow 2Fe_2O_4 . nH_2O$$

2 . يتأكسد الحديد عند تسخينه الى درجات الحرارة العالية (درجة الاحمرار) وبوجود الهواء مكوناً اوكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 كما في المعادلة الاتية :

$$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4$$

3 . يتفاعل مع بخار الماء مكوناً اوكسيد الحديد المغناطيسي ومحرراً غاز الهيدروجين كما في المعلومات الاتية:

$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4 + 4H_2$$

4 . يتفاعل الحديد مع الحوامض المخففة مثل حامض الهيدروكلويك وحامض الكبريتيك بسهولة مكوناً ملح الحديد (II) ومحرراً غاز الهيدروجين كما في المعادلات الاتية :

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

ويتفاعل مع الحوامض المركزة مثل حامض الكبريتيك المركز الساخن وحامض النتريك مكوننا املاح الحديد والماء ويتصاعد غاز SO_2 كما في المعادلة الاتية :

$$3Fe + 8H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{كبريتات الحديد (II)}}{FeSO_4} + \underset{\text{كبريتات الحديد (III)}}{Fe_2(SO4)_3} + 4SO_2 + 8H_2O$$

هل تعلم

ان اشهر كبريتيدات الحديد هو بيريت الحديد FeS_2 الذي يعرف باسم الذهب الكاذب بسبب لونه المشابه الى لون الذهب والذي يستخدم في غش الذهب من دون اكتشافه بسهولة .

5 . عند تسخين خليط من برادة الحديد ومسحوق الكبريت يتكون كبريتيد الحديد (II) كما في المعادلة الاتية :

$$Fe + S \xrightarrow{\Delta} FeS$$

6 . يتفاعل الحديد مع الهالوجينات مثل (الفلور والكلور والبروم)لينتج هاليدات الحديد (III) وفق المعادلة:

$$2Fe + 3X_2 \longrightarrow 2FeX_3 \quad ; \quad X = F، Cl، Br$$

وكمثال ذلك كلوريد الحديد (III) الذي ينتج من امرار غاز الكلور على برادة الحديد المسخنة الى درجة حرارة الاحمرار كما في المعادلة الاتية :

$$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{\Delta} 2FeCl_3$$

هل تعلم

ان الحديد يدخل في الكثير من مركبات السيانيد ومن اشهرها $Fe_4[Fe(CN)_6]$ والمسماة صبغة ازرق بروسيا والتي تستعمل لازالة اصفرار الماء نتيجة وجود رواسب من املاح الحديد ، وتسمى محلياً (الجويت)

5-3-3 إستخلاص الحديد

ينتج الحديد صناعياً في الفرن النفاخ عن طريق إختزال خامات الحديد وخاصة الهيماتايت والماغنيتايت بالكاربون عند 2000°C. وتتضمن الطريقة خلط خام الحديد مع فحم الكوك وحجر الكلس (الذي معظمه كاربونات الكالسيوم) وإضافة الخليط من الفتحة العلوية للفرن النفاخ [الشكل (3-13)]. ثم ينفخ الهواء الحار من فتحات توجد في الجوانب السفلية في الفرن ونتيجة لإرتفاع درجة حرارة الخليط فأن تفاعلات كثيرة تحدث داخل الفرن يمكن إيجازها: إحتراق الفحم أولاً لتسخين الفرن وتكوين أحادي أوكسيد الكاربون:

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$

يقوم أحادي أوكسيد الكاربون بإختزال خام الحديد لينتج حديد منصهر وثنائي أوكسيد الكاربون :

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{\Delta} 2Fe + 3CO_2$$

وتسبب حرارة الفرن كذلك في تحلل كاربونات الكالسيوم الى أوكسيد الكالسيوم وثنائي أوكسيد الكاربون وفق المعادلة:

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

ثم يتحد أوكسيد الكالسيوم مع الرمل ليكون منصهر سليكات الكالسيوم وفق المعادلة:

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

يطفو منصهر سليكات الكالسيوم فوق منصهر الحديد، لأن كثافته أقل من كثافة الحديد، مشكلاً طبقة تدعى الخبث تمنع إختلاط منصهر الحديد مع المواد التي فوقه. أما الحديد المنصهر فيُسحب بين فترة وأخرى من أسفل الفرن، حيث يصب في قوالب خاصة ويدعى حينئذ بحديد الزهر والذي يستخدم كخام للحديد في مراحل تصنيع الحديد التالية.

كما أن الخبث المتكون يُسحب أيضاً من فتحات خاصة أسفل الفرن، ويُستفاد منه في صناعة الإسمنت أو الكونكريت أو لرصف الطرق وغيرها من الأعمال الإنشائية.

بسبب المخاوف البيئية من إستخدام فحم الكوك ظهرت أساليب بديلة لمعالجة الحديد أحدها هو إختزال الحديد بإستخدام الغاز الطبيعي. وينتج فيه الحديد على شكل مسحوق يسمى الحديد الإسفنجي الذي يستخدم في صناعة الحديد الصلب. تتكون العملية من تفاعلين رئيسيين هما: أكسدة الغاز الطبيعي بمساعدة عامل مساعد وحرارة.

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2$$

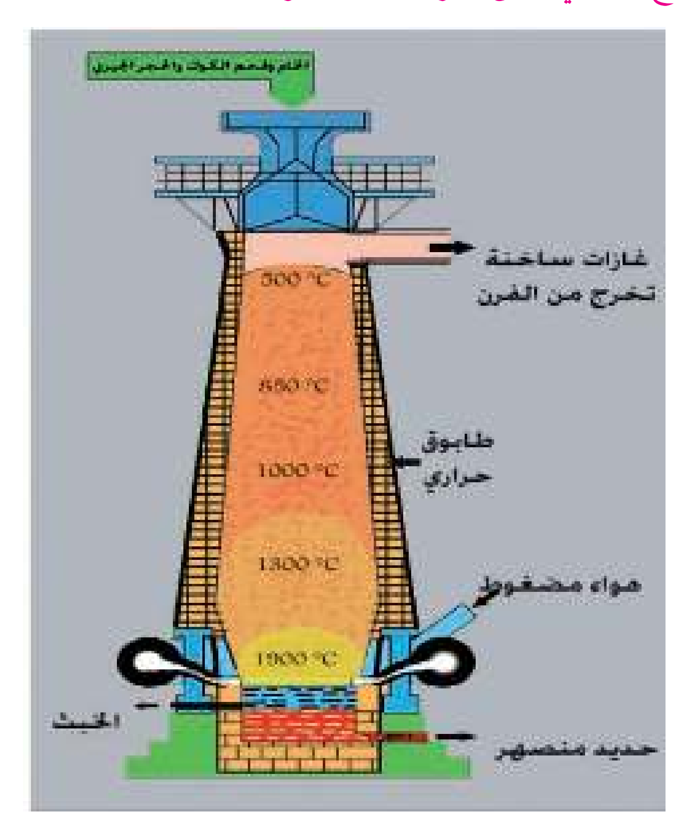
ثم تقوم غازات H_2 و CO الناتجة عند درجة حرارة 800-900°C بإختزال خام الحديد لينتج الحديد الإسفنجي.

$$Fe_2O_3 + CO + 2H_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe + CO_2 + 2H_2O$$

ثم يزال الرمل بإضافة كاربونات الكالسيوم في خطوة تالية لتكوين الخبث كما في الطريقة السابقة.

وتتميز هذه الطريقة في إنتاج الحديد بأنها:

1. لا تحتاج الى فحم الكوك غالي الثمن وغير متوفر.
2. تكلفة إنشائها أقل بكثير من تكلفة إنشاء الفرن النفاخ.
3. تقنية بسيطة ويسهل إستخدامها.
4. الحديد الناتج خالي من الكاربون بينما الحديد الزهر الناتج من الفرن النفاخ يحتوي على تقريباً 4% كاربون.



الشكل 3-13

الفرن النفاخ

3-3-6 انواع الحديد

علمنا ان الحديد الناتج من الفرن النفاخ يدعى حديد الزهر يحتوي على شوائب تتراوح نسبتها بين (6% الى 8%) معظمها كاربون وسليكون. وبتغير نسب هذه الشوائب يمكن الحصول على انواع مختلفة من الحديد منها :

أ - حديد الصب :

عند اعادة صهر حديد الزهر وصبة في قوالب لصنع الادوات المطلوبة حينئذ يدعى بحديد الصب ويكون على نوعين اعتماداً على طريقة الصب والتبريد . فاذا استخدمت قوالب معدنية للصب تكون عملية الصب سريعة ويدعى الناتج بحديد الصب الابيض. اما اذا استخدمت قوالب رملية عندئذ تكون عملية التصلب بطيئة ويدعى الناتج بحديد الصب الرمادي .

وبصورة عامة يتصف حديد الصب المعروف محلياً بـ(الآهين) بانه صلب جداً لكنه هش لايتحمل الصدمات القوية ويستخدم غالباً في صناعة بعض اجزاء المدافيء وانابيب واغطية المجاري .

ب -الصلب (الفولاذ) :

ينتج الحديد الفولاذ من حديد الزهر بعد اكسدة الشوائب الموجودة فية في فرن خاص ، ثم يضاف الية الكمية المطلوبة من الكاربون بنسبة (0.2% الى 1.5%) وعناصر اخرى بحسب الصفات المرغوبة في نوعية الفولاذ المطلوب . وتتوقف خواص الحديد الفولاذ على نسبة مايحتوية من عنصر الكاربون والعناصر المضافة الاخرى .

اسئلة الفصل الثالث 3

1-3 كيف يتغير الحجم الذري لعناصر الدورة الواحدة والزمرة الواحدة بزيادة العدد الذري ولماذا.

2-3 اي الذرات في كل من الازواج الاتية اكبر حجم ذري $({}_{3}Li \text{ ، } {}_{4}Be)$ $({}_{16}S \text{ ، } {}_{8}O)$ $({}_{17}Cl \text{ ، } {}_{35}Br)$

3-3 رتب الاتي حسب ازدياد طاقة التاين ذاكراً السبب. Al^{3+}،Al^{2+}،Al^{+}،Al

4-3 اذا كان لديك العناصر الاتية : $({}_{17}Cl \text{ ، } {}_{15}P \text{ ، } {}_{11}Na)$ اجب عن الاسئلة الاتية :

أ- اي من العناصر يكون له اكبر حجم ذري واي منها اصغر حجم ذري .

ب- رتب هذه العناصر حسب ازدياد الكهرسلبية ذاكراً السبب لهذا الترتيب.

جـ- رتبهم بعناصر حسب ازدياد الجذب الالفة الالكترونية ذاكراً السبب .

د- اي من هذه العناصر تتوقع فيه الخواص الفلزية.

5-3 لديك الذرات الاتية ${}_{34}Se$ ، ${}_{16}S$ ، ${}_{8}O$ رتبها حسب ما يلي مع ذكر السبب.

أ- الالفة الالكترونية .

ب- ازدياد الكهرسلبية .

جـ- ازدياد انصاف الاقطار الذرية .

د- ازدياد طاقة التأين .

6-3 علل

أ- ارتفاع طاقة تأين ${}_{17}Cl$ مقارنة بجهد تأين ${}_{12}Mg$.

ب- تنطلق طاقة عند اكتساب الالكترون الاول لكن كثير ما تمتص بعض الطاقة عند اكتساب الالكترون الثاني .

جـ- طاقة تأين الفلور اكبر من طاقة تأين الاوكسجين .

7-3 كيف يمكن الحصول على طيف للعنصر وهل يظهر طيف العنصر عندما تمتص طاقة او عندما يبعث طاقة .

8-3 ماهو العدد التناسقي للذرة المركزية وشحنة الايون المعقد لكل مما يأتي:

أ - سداسي سيانو حديدات (III) $[Fe(CN)_6]$.

ب - رباعي امونيا النحاس (II) $[Cu(NH_3)_4]$.

جـ - رباعي كلورو النيكل (II) $[NiCl_4]$.

9-3 اذكر طرق استخلاص الحديد صناعياً ؟ ايهما افضل ولماذا؟

10-3 عرف كلاً مما يأتي :

1 - العنصر الانتقالي

2 - مجموعة عناصر d

3 - العدد التناسقي

4 - الليكند



الفصل الرابع

4 الحركيات الكيميائية Chemical Kinetics

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :-

- يحسب سرعة التفاعل بدلالة التغير في تركيز المادة مع الزمن.
- يحدد مراتب التفاعل ويستنتج قانون سرعة التفاعل.
- يفسر حصول التفاعل الكيميائي بحسب نظرية التصادم، ونظرية الحالة الانتقالية.
- يحدد العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل وكيفية التحكم بها لزيادة سرعة التفاعل.
- يميز بين التفاعلات الباعثة للحرارة والماصة للحرارة.
- يقترح ميكانيكية التفاعل بشكل مقبول يتفق مع الشروط المحددة.

4 - 1 المقدمة

تعلمنا من دراستنا السابقة للتغيرات الكيميائية وبشكل مبسط بأنها تحصل بين المواد المتفاعلة لتكوين المواد الناتجة، ويعبر عنها بالمعادلة الكيميائية الموزونة والتي تفيدنا في حساب عدد مولات المواد وكتلها وحجوم الغازات المتفاعلة والناتجة، ولكن المعادلة الكيميائية لم تخبرنا عن تفاصيل اخرى تتعلق بالسرعة التي يتم فيها تحول المتفاعلات الى نواتج وكذلك عدد الخطوات التي يمر بها التفاعل لتكوين النواتج. ان كل هذه التغيرات يتم دراستها عن طريق الحركيات الكيميائية (Chemical kinetics) والتي تختص بدراسة النقاط الأتية :

1. سرعة التفاعل الكيميائي وكيفية قياسها والعوامل المؤثرة عليها.
2. ميكانيكية التفاعل، اي التفاعلات الاولية التي تمر بها المواد المتفاعلة للوصول الى الناتج النهائي وكيفية التعبير عنها بالمعادلات الكيميائية الموزونة.

تعتبر الحركيات الكيميائية علماً مهماً وذلك لأن معرفة سرعة التفاعل والعوامل التي تؤثر عليه، مثل التركيز والضغط ودرجة الحرارة وطبيعة المواد المتفاعلة، تتيح للدارسين التنبوء عن السرعة التي سيصل اليها التفاعل في حالة التوازن. كما وان دراسة ميكانيكية التفاعل (الخطوات الاولية التي يمر بها التفاعل لتتحول المواد المتفاعلة الى النواتج)، تمكنهم عند معرفتها من ضبط جريان التفاعل للحصول على المواد الناتجة التي يريدونها وبالكميات المطلوبة وبالطرق الأقتصادية المناسبة.

4 - 2 سرعة التفاعل الكيميائي

ان تعريف السرعة شيء مألوف في حياتنا اليومية. فأذا قطعت سيارة مسافة 70 كيلومتر في ساعة واحدة نقول ان سرعتها هي 70 كيلومتر/ ساعة، او ان يقرا طالب عشرين صفحة من كتاب في 30 دقيقة، او ان يستهلك اهل بغداد مليون متر مكعب من الماء الصالح للشرب في اليوم الواحد. تشترك هذه العبارات التي تبين السرعة في توضيح ان تغيرا ما يحصل خلال فترة زمنية معينة.فسرعة السيارة تعبر عن التغير في المكان مقاسا بالكيلومترات في الساعة. وبالنسبة للطالب الذي يقرا كتابا فان عدد الصفحات المقرؤة يزداد بمقدار عشرون صفحة في كل 30 دقيقة. وكذلك بالنسبة لأهالي بغداد الذين يستهلكوا مليون متر مكعب من الماء الصالح للشرب في اليوم الواحد، فان خزانات الماء ستنقص بمقدار مليون متر مكعب خلال هذه الفترة الزمنية.

وكذلك الحال للتفاعلات الكيميائية فانها تجري بسرع متباينة وفقاً لتغير كميات المواد الداخلة في التفاعل او الخارجة عنه في وحدة الزمن. تختلف التفاعلات الكيميائية في سرعتها فبعضها سريعة جدا وتحصل مباشرة عند خلط المواد المتفاعلة مع بعضها وفي جزء من الثانية مثل تفاعلات التعادل بين الحوامض والقواعد وتفاعلات الاحتراق. والبعض الاخر معتدلة السرعة تستغرق عدة دقائق الى عدة اشهر مثل صدأ الحديد والتفاعلات التي تؤدي الى نضج الفواكه والخضراوات، وهناك تفاعلات بطيئة جدا تحتاج الى عدة سنوات او ملايين السنين لكي تحصل مثل التفاعلات التي تؤدي الى نمو الأنسان وتقدمه في السن وتحول النباتات الميتة الى فحم، لاحظ الشكل (4-1) .





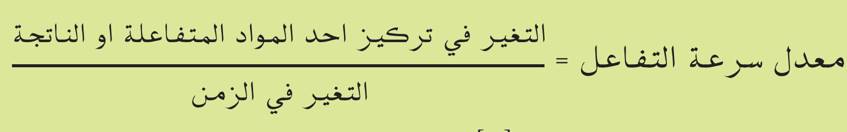


الشكل 4-1

اختلاف سرعة التفاعل، من الاعلى الى الاسفل : الاحتراق تفاعل سريع جدا، ونضج الفواكه والخضراوات تفاعل معتدل السرعة، وصدأ الحديد تفاعل معتدل السرعة واقل سرعة من نضج الفواكه، ونمو الانسان تفاعل بطيء جدا.

4-2-1 قياس سرعة التفاعل الكيميائي

تقاس سرعة التفاعل الكيميائي من معرفة التغير في تركيز مادة متفاعلة او ناتجة في وحدة الزمن (وحدة الزمن قد تكون ثانية (s)، او دقيقة (min) او ساعة (hr)، او يوم (day) او اي وحدة زمنية اخرى). سنستخدم في هذا الفصل التركيز المولاري حصرا والذي يعرف بانه عدد المولات من المذاب في لتر واحد من المحلول (mole/L) ويعبر عنه بقوس مربع [ ] حيث ان اي رمز داخل القوس يعني التركيز المولاري . فمثلا [X] يعني التركيز المولاري للمادة X. لذا سنعبر عن السرعة (Rate) بالعلاقة الرياضية الأتية :



معدل سرعة التفاعل = التغير في تركيز احد المواد المتفاعلة او الناتجة / التغير في الزمن

$$Rate = \frac{\Delta [\ ]}{\Delta t}$$

حيث الرمز Δ يعني التغير و [ ] يعني التركيز المولاري بوحدة (mole/L). وعليه ستكون وحدة سرعة التفاعل الكيميائي هي : (mole/L.t) او $(mole\ L^{-1}\ t^{-1})$.

للتفاعل العام الاتي:

$$R \longrightarrow P$$

حيث R تمثل اي مادة متفاعلة (Reactants) و P تمثل اي مادة ناتجة (Products). تحسب سرعة التفاعل العام هذا باستخدام

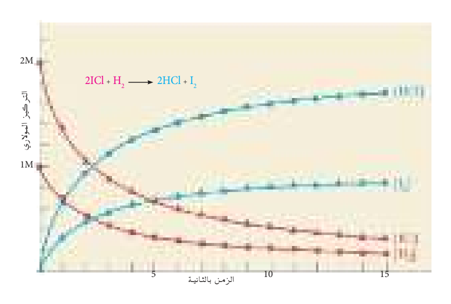
العلاقة اعلاه وبدلالة المواد المتفاعلة R وعلى الصورة الاتية :

$$\text{معدل سرعة التفاعل بدلالة R} = (-) \frac{\text{التغير في تركيز R}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$Rate_R = (-) \frac{\Delta [R]}{\Delta t}$$

فاذا ابتدا التفاعل بتركيز معين من المادة المتفاعلة وليكن $[R]_1$ في زمن (t_1) وبتقدم التفاعل يقل تركيز المادة المتفاعلة بينما يزداد تركيز المادة الناتجة، وفي زمن (t_2) يصبح تركيز المادة المتفاعلة $[R]_2$ ، لاحظ الشكل (4-2)، ستكون السرعة بدلالة R على الشكل الأتي:

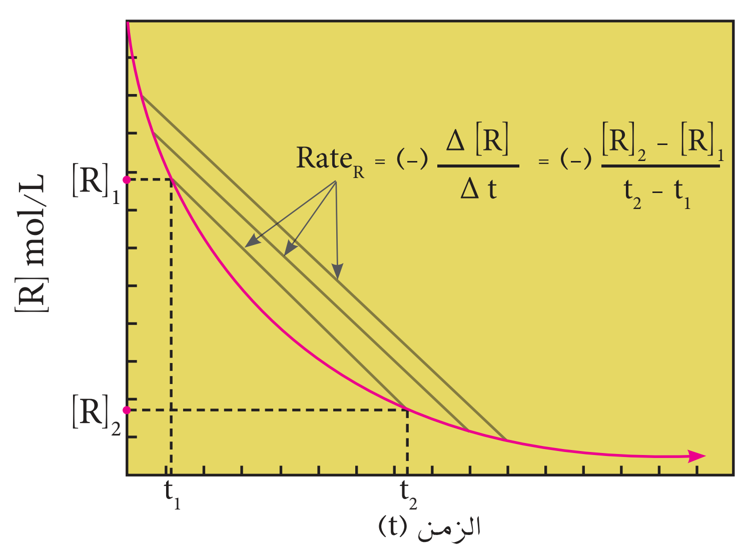
$$Rate_R = (-) \frac{\Delta [R]}{\Delta t} = (-) \frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1}$$

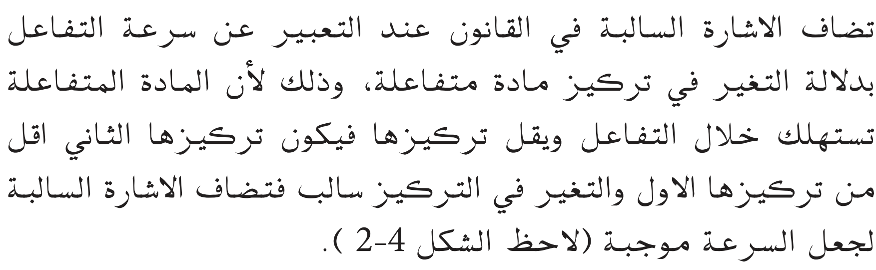


يقل تركيز المواد المتفاعلة ICl و H_2 بينما يزداد تركيز المواد الناتجة HCl و I_2 بمرور الزمن .

الشكل 4-2

يقل تركيز المادة المتفاعلة R بمرور الزمن .





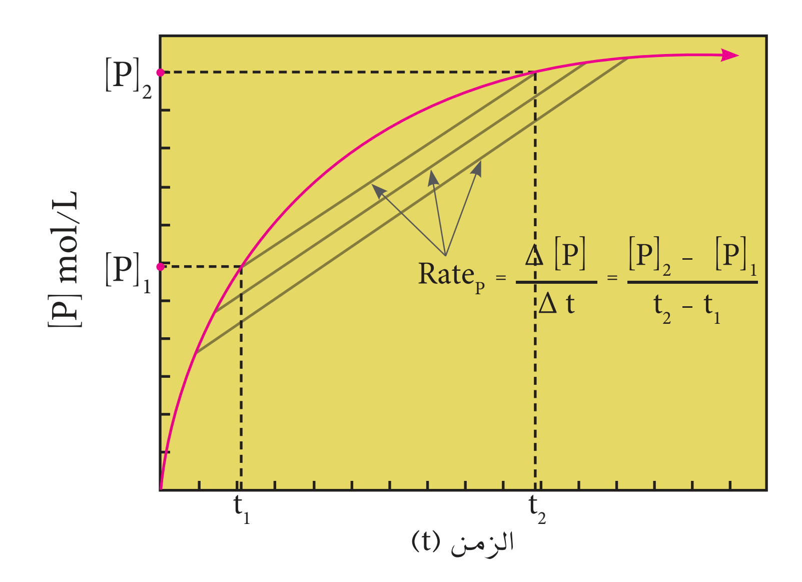
تضاف الاشارة السالبة في القانون عند التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة التغير في تركيز مادة متفاعلة، وذلك لأن المادة المتفاعلة تستهلك خلال التفاعل ويقل تركيزها فيكون تركيزها الثاني اقل من تركيزها الاول والتغير في التركيز سالب فتضاف الاشارة السالبة لجعل السرعة موجبة (لاحظ الشكل 4-2).

وعند قياس سرعة التفاعل بدلالة التغير في تركيز المادة الناتجة من التفاعل P تكون العلاقة كالأتي :

$$\text{معدل سرعة التفاعل بدلالة P} = \frac{\text{التغير في تركيز P}}{\text{التغير في الزمن}}$$

$$Rate_P = \frac{\Delta [P]}{\Delta t} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

يكون التغيير في تركيز المادة الناتجة $\Delta [P]$ موجب وذلك لأن تركيزها يزداد بمرور الزمن فيكون التركيز الثاني $[P]_2$ اكبرمن التركيز الاول $[P]_1$ لذلك لا تضاف اشارة سالبة في القانون ، كما موضح في الشكل (4-3).



الشكل 4-3

يزداد تركيز المادة الناتجة P بمرور الزمن .

مثال 4 - 1 :

يتغير تركيز المادة R من 1.2 mole/L الى 0.75 mole/L خلال 125 s حسب التفاعل الاتي : $R \longrightarrow P$

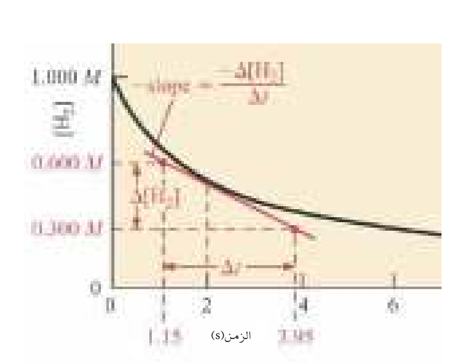
احسب سرعة التفاعل بدلالة R .

الحـــــل :

أ -

$$Rate_R = (-)\frac{\Delta [R]}{\Delta t} = (-)\frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1}$$

$$Rate_R = \frac{(-)\ (0.75 - 1.20)\ mol/L}{(125 - 0)\ s} = 0.0036\ mol/L.s$$



تمرين 4-1

افترض التفاعل الاتي:

$$3H_2 + CO \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

يتغير تركيز H_2 حسب المخطط اعلاه. جد سرعة هذا التفاعل والزمن اللازم لانخفاض تركيز H_2 الى 0.300 mol/L.

4-2-2 علاقة سرعة التفاعل مع عدد المولات

تختلف سرعة التفاعل بدلالة التغير في تركيز المادة باختلاف عدد مولات المادة في معادلة التفاعل الموزونة، فمثلا التفاعل بين الهيدروجين واليود لتكوين يوديد الهيدروجين كما في المعادلة الاتية:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$$

فعند استهلاك جزيء واحدة من الهيدروجين (مول واحد) فأن جزيء واحد من اليود يستهلك ايضا (مول واحد)، بينما تتكون جزيئين (مولين) من يوديد الهيدروجين. اي ان سرعة استهلاك كل من H_2 او I_2 تعادل نصف سرعة تكوين HI

$$Rate = -\frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta [HI]}{\Delta t}$$

او سرعة تكوين HI تساوي ضعف سرعة استهلاك H_2 او I_2

$$\frac{\Delta [HI]}{\Delta t} = -2\frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = -2\frac{\Delta [I_2]}{\Delta t}$$

ويمكن كتابة المعادلة على الصورة الاتية :

$$Rate_{(HI)} = 2Rate_{(H_2)} = 2Rate_{(I_2)}$$

وتعني $Rate_{(HI)}$ السرعة بدلالة تركيز المادة الناتجة HI، وهكذا بالنسبة للسرعة بدلالة المواد المتفاعلة H_2 و I_2، ونلاحظ اننا لانضع اشارات عند استخدام السرعة (Rate) وذلك لان السرعة موجبة دائما بينما يكون التغير في التركيز سالبا للمواد المتفاعلة وموجباً للمواد الناتجة.

وللتفاعل العام

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

حيث (a و b و g و h) عدد مولات المواد في معادلة التفاعل الموزونة ، ويعبر عن سرعة هذا التفاعل بدلالة المواد المتفاعلة والناتجة حسب الأتي:

$$Rate = -\frac{1}{a}\times\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\times\frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{1}{g}\times\frac{\Delta [G]}{\Delta t} = \frac{1}{h}\times\frac{\Delta [H]}{\Delta t}$$

او

$$\frac{1}{a}Rate_{(A)} = \frac{1}{b}Rate_{(B)} = \frac{1}{g}Rate_{(G)} = \frac{1}{h}Rate_{(H)}$$

تمرين 4-2

ان سرعة تكوين NH_3 في التفاعل التالي تساوي 0.15mol/L.min.

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

لذا فالسرعة بدلالة استهلاك N_2 تساوي بوحدة mol/L.min .

أ - 0.150

ب - 0.075

ج - -0.175

د - 0.200

هـ- 0.300

وعندما يراد التعبير عن السرعة بدلالة مول واحد من اي مادة داخلة في التفاعل يستخدم تعبير سرعة التفاعل (السرعة العامة للتفاعل) (Overall rate of reaction) وهي السرعة بدلالة مول واحد من اي من المواد المتفاعلة او الناتجة وعلى الصورة الاتية :

$$Rate = \frac{1}{n_J}\frac{\Delta[J]}{\Delta t}$$

حيث n_J تمثل عدد مولات J باشارته السالبة للمواد المتفاعلة والموجبة للمواد الناتجة، كان يكون a- او b- او g او hفي التفاعل العام اعلاه.

تمرين 3-4

اي من التعابير ادناه لا تمثل التعبير المناسب للسرعة العامة للتفاعل الاتي:

$$2A + 3B \longrightarrow F + 2G$$

أ - $\frac{-\Delta [A]}{\Delta t}$

ب - $\frac{-\Delta [B]}{3\Delta t}$

ج - $\frac{-\Delta [F]}{\Delta t}$

د - $\frac{-\Delta [G]}{2\Delta t}$

هـ - $\frac{-\Delta [A]}{2\Delta t}$

مثال 4 - 2 :

للتفاعل الأتي :

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$$

1. عبر عن السرعة بدلالة التغيير في تركيز H_2 و O_2 و H_2O
2. احسب سرعة تكوين H_2O اذا كانت سرعة استهلاك O_2 تساوي 0.023 mol/L.s
3. احسب مقدار H_2O المتكون بعد مرور 18 s

الحـــل :

.1

$$Rate_{(H_2)} = (-)\frac{\Delta [H_2]}{\Delta t}$$

$$Rate_{(O_2)} = (-)\frac{\Delta [O_2]}{\Delta t}$$

$$Rate_{(H_2O)} = \frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t}$$

.2

$$\frac{1}{2}\frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t} = (-)\frac{\Delta [O_2]}{\Delta t}$$

او

$$Rate_{(H_2O)} = 2\ Rate_{(O_2)}$$

$$Rate_{(H_2O)} = 2 \times 0.023\ mol/L.s = 0.046\ mol/L.s$$

.3

$$Rate_{(H_2O)} = \frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t} = \frac{[H_2O]_2 - [H_2O]_1}{t_2 - t_1} = \frac{([H_2O]_2 - 0)\ mol/L}{(18 - 0)s}$$

$$[H_2O]_2 = Rate_{(H_2O)}\ mol/L.s \times 18\ s = 0.046\ mol/L.s \times 18\ s$$

$$[H_2O]_2 = 0.828\ mol/L$$

مثال 4 - 3 :

التفاعل بين غاز الاثيلين وغاز الاوزون يعبر عنه بالمعادلة الاتية :

$$C_2H_{4(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow C_2H_4O_{(g)} + O_{2(g)}$$

وقد وجد بأن تركيز O_3 تغير مع تقدم التفاعل كما في الجدول ادناه

t/(s)	0	10	20	30	40	50	60
$[O_3]$ / 10^{-5}/(mol/L)	3.20	2.42	1.95	1.63	1.40	1.23	1.10

أ - احسب سرعة التفاعل خلال s 10 الاولى من التفاعل .

ب - احسب سرعة التفاعل خلال s 10 الاخيرة من التفاعل .

ج - ما سبب اختلاف سرعة التفاعل في الحالتين ؟

الحــــل :

أ - سرعة التفاعل خلال s 10 الاولى من التفاعل .

$$Rate_{(O_3)} = -\frac{\Delta [O_3]}{\Delta t} = -\frac{[O_3]_2 - [O_3]_1}{t_2 - t_1}$$

$$= -\frac{(2.42 \times 10^{-5} - 3.20 \times 10^{-5})\ mol/L}{(10 - 0)\ s} = 7.8 \times 10^{-7}\ mol/L.s$$

ب - سرعة التفاعل خلال s 10 الاخيرة من التفاعل .

$$Rate_{(O_3)} = -\frac{\Delta [O_3]}{\Delta t} = -\frac{[O_3]_2 - [O_3]_1}{t_2 - t_1}$$

$$= -\frac{(1.10 \times 10^{-5} - 1.23 \times 10^{-5})\ mol/L}{(60 - 50)\ s} = 1.3 \times 10^{-7}\ mol/L.s$$

ج- سرعة التفاعل خلال s 10 الاولى تساوي ست مرات بقدر سرعة التفاعل خلال s 10 الاخيرة، مما يدل على ان سرعة التفاعل غير ثابتة وتقل مع الزمن بدلالة تركيز المادة المتفاعلة نتيجة استهلاكها.

تمرين 4-4

للتفاعل الاتي :

$$4NO_{(g)} + 3\,O_{2(g)} \longrightarrow 2\,N_2O_{5(g)}$$

أ- عبر عن سرعة التفاعل بدلالة التغير في تركيز كل مادة مع الزمن.

ب- احسب سرعة استهلاك O_2 اذا كانت سرعة استهلاك NO تساوي 1.60×10^{-4}mol/L. s.

4 - 3 قانون سرعة التفاعل

بشكل عام تتناسب سرعة التفاعل تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة وكل تركيز مرفوع الى اس معين .

فللتفاعل العام الأتي :

$$aA + gG + hH \longrightarrow pP$$

تتناسب سرعة التفاعل مع تراكيز المواد المتفاعلة على النحو الاتي :

$$Rate \propto [A]^{\alpha} [G]^{\beta} [H]^{\gamma}$$

او على شكل مساواة

$$Rate = K [A]^{\alpha} [G]^{\beta} [H]^{\gamma}$$

يجب على الطالب ملاحظة ان عدد مولات المواد المتفاعلة a و g و h ليس لها علاقة مع مراتب المتفاعلات α و β و γ وإنما تستنتج من التجارب العملية فقط. وتمثل Rate السرعة العامة للتفاعل بدلالة اي من المواد المتفاعلة او الناتجة اي:

$$Rate = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$Rate = -\frac{1}{g}\frac{\Delta[G]}{\Delta t}$$

$$Rate = -\frac{1}{h}\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$$

$$Rate = \frac{1}{p}\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

حيث [A] و [G] و [H] هي التراكيز المولارية لكل من A و G و H على التوالي.

تسمى α بمرتبة المتفاعل A و β بمرتبة المتفاعل G و γ بمرتبة المتفاعل H. وتعرف المرتبة العامة للتفاعل n بانها تساوي مجموع مراتب المتفاعلات وعلى الشكل الاتي:

$$n = \alpha + \beta + \gamma$$

وتاخذ n القيم صفراً او 1 او 2 او 3 كما وقد تكون قيمة كسرية.

ويسمى K بثابت سرعة التفاعل (Rate constant) وتسمى العلاقة اعلاه المؤطرة بقانون سرعة التفاعل.

تمرين 4-5

للتفاعل الغازي الاتي :

$$A + B \longrightarrow C$$

وجد بالتجربة ان قانون سرعته

$$Rate = K [A]^2 [B]$$

لذا فمرتبة هذا التفاعل

أ - مرتبة اولى

ب - مرتبة ثانية

ج - مرتبة ثالثة

د - مرتبة صفرية

هـ - مرتبة نصفية

فاذا كان التفاعل من المرتبة الصفرية فمعنى هذا ان قيم α و β و γ تساوي صفراً اي ان تغير تركيز المواد المتفاعلة لايؤثر على سرعة التفاعل وبالتالي يكون قانون السرعة لتفاعلات المرتبة الصفرية على الصورة الأتية:

$$Rate = K$$

اما اذا كان التفاعل من المرتبة الأولى فمعنى ذلك ان قيمة α = 1 وقيمة β و γ تساوي صفراً، يكتب قانون السرعة على الشكل الأتي:

$$Rate = K [A]$$

وعلى سبيل المثال فالتفاعل التالي من المرتبة الاولى *

$$2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$$

قانون سرعة التفاعل له:

$$Rate = K [N_2O_5]$$

فالمرتبة العامة للتفاعل هي الأولى (n = 1)

اما اذا كان التفاعل من المرتبة الثانية فممكن كتابة قانون السرعة له على الاشكال الأتية:

$$Rate = K [A] [G]$$

او

$$Rate = K [A]^2$$

وهكذا بالنسبة للمراتب الأخرى. والأمثلة التالية توضح قانون السرعة ومراتب بعض التفاعلات.

فقانون سرعة التفاعل الاتي:

$$2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

هو:

$$Rate = K [NO]^2 [H_2]$$

*التفاعل من المرتبة الاولى بالنسبة للمتفاعل H_2 والثانية بالنسبة للمتفاعل NO، لهذا فالمرتبةالعامة للتفاعل هي الثالثة اي n = 3.

وللتفاعل الاتي :

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + HBr$$

قانون سرعة التفاعل له:

$$Rate = K [(CH_3)_3CBr]$$

التفاعل من المرتبة الاولى بالنسبة للمتفاعل $(CH_3)_3CBr$ ومن المرتبة الصفرية بالنسبة للمتفاعل H_2O والمرتبة العامة للتفاعل هي الاولى اي ان n = 1.

* يلاحظ الطالب ان مرتبة المتفاعل في قانون سرعة التفاعل قد لا تتوافق مع عدد مولات ذلك المتفاعل في المعادلة الموزونة ، لذا من الضروري استحداث مصطلح جزيئية التفاعل ومقارنته مع مرتبة التفاعل .

تعرف جزيئية التفاعل بانها عدد جزيئات او آيونات المواد المتفاعلة في المعادلة الموزونة والتي يمكن ايجادها نظرياً من عدد المولات . اما مرتبة التفاعل فهي قيمة لا يمكن معرفتها الا عن طريق التجربة ، وهنالك فرق اخر ان مرتبة التفاعل قد تكون صفراً بينما لا يمكن لجزيئية التفاعل ان تكون هكذا .

وللتفاعل بين الأسيتون واليود بوجود MnO_2 كعامل مساعد.

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{MnO_2} CH_3COCH_2I + HI$$

لوحظ ان سرعته لا تعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة وقانون السرعة لهذا التفاعل هو

$$Rate = K$$

وبهذا يكون هذا التفاعل من المرتبة الصفرية

من الأمثلة اعلاه يتضح بان قانون سرعة التفاعل ومرتبته لايمكن استنتاجها بمجرد النظر للمعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل، بل يجب تحديد ذلك عن طريق التجربة فقط، اي ان قيم α و β و γ لا تتحدد بعدد مولات المواد المتفاعلة a و g و h كما في التفاعل العام:

$$aA + gG + hH \longrightarrow pP$$

1-3-4 تحديد مراتب التفاعل

لتوضيح كيفية تعيين قيم α و β و γ عمليا تستخدم عدة طرق تجريبية، سنتطرق هنا الى احداها. تتضمن هذه الطريقة اجراء عدد من التجارب يتم فيها تغيير تركيز احد المواد المتفاعلة وابقاء تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى ثابتة، وبذلك نجد مرتبة المتفاعل المتغير تركيزه، وهكذا بالنسبة للمواد المتفاعلة الأخرى. ويمكن شرح هذه الطريقة بالأمثلة الأتية:

مثال 4 - 4 :

التفاعل الأتي يجري عند درجة حرارة معينة :

$$2N_2O_5 \longrightarrow 2\,N_2O_4 + O_2$$

تم قياس سرعة التفاعل عند تراكيز مختلفة من المادة المتفاعلة N_2O_5 وتم الحصول على البيانات الواردة في الجدول ادناه.

Exp.No.	$[N_2O_5]$ / mole/ L	Rate / mole / L.s
1	0.0113	6.7×10^{-6}
2	0.0084	5.0×10^{-6}
3	0.0042	2.5×10^{-6}

حدد مرتبة المتفاعل واستنتج قانون سرعة التفاعل والمرتبة العامة له .

تمرين 4-6

حدد مراتب المتفاعلات والمرتبة العامة لكل من التفاعلات الأتية :

أ -

$$CH_3CHO_{(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)}$$

$$Rate = K[CH_3CHO]^{3/2}$$

ب -

$$H_2O_{2(aq)} + 3I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow I^-_{3\,(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$Rate = K[H_2O_2]\,[I^-]$$

ج -

$$2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2NOCl$$

$$Rate = K[NO]^2\,[Cl_2]$$

الحـــــل :

1 - نكتب قانون سرعة التفاعل

$$Rate = K\,[N_2O_5]^{\alpha}$$

2 - لتحديد قيمة (α) نختار اي تجربتين مثل 1 و 2 ونعوض نتائج كل تجربة في قانون السرعة ونقسم احدى المعادلتين على الاخرى ونبسط الكسر فنحصل على قيمة (α) :

$$\frac{Rate_1}{Rate_2} = \frac{K\,[N_2O_5]_1^{\alpha}}{K\,[N_2O_5]_2^{\alpha}}$$

$$\frac{6.7\times10^{-6}}{5.0\times10^{-6}} = \frac{K\,(0.0113)^{\alpha}}{K\,(0.0084)^{\alpha}}$$

$$(1.34)^1 = (1.34)^{\alpha} \Rightarrow \alpha = 1$$

لذلك تكون قيمة α تساوي الواحد الصحيح، لذا يكون التفاعل من المرتبة الأولى وقانون سرعته يكتب على النحو الأتي:

$$Rate = K\,[N_2O_5]$$

4-3-2 ايجاد قيمة ثابت سرعة التفاعل

ثابت سرعة التفاعل مقدار ثابت لايتغير الا بتغير درجة الحرارة، وتُحسب قيمته من تعويض نتائج احدى التجارب في قانون سرعة التفاعل، وكما في المثال الاتي :

مثال 4 - 5 :

احسب قيمة ثابت السرعة للتفاعل في المثال 4-5 .

الحـــــل :

لأيجاد قيمة ثابت السرعة نعوض نتائج احدى التجارب في قانون سرعة التفاعل الذي حصلنا عليه في المثال السابق وكما الأتي :

$$Rate = K\,[N_2O_5]$$

لنفترض اننا اخترنا التجربة رقم (1) ونعوض قيمها في العلاقة اعلاه

$$6.7\times10^{-6}\ mol/L.s = K\,(0.0113)\ mol/L$$

$$K = \frac{6.7\times10^{-6}\ mol/L.s}{(0.0113)\ mol/L} = 5.95\times10^{-4}\ s^{-1}$$

تمرين 4-7

للتفاعل الغازي الاتي :

$$A + B \longrightarrow C$$

وجد بالتجربة ان قانون سرعته

$$Rate = K\,[A]^2\,[B]$$

فاذا ما جعل تركيز A ثلاثة امثاله وتركيز B ضعفه فستزداد سرعة التفاعل بمقدار :

أ - 6 ب - 9 ج - 12 د - 18

هـ - 36

تمرين 4-8

التفاعل الغازي الاتي

$$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

له قانون السرعة الاتي :

$$Rate = K\,[NO]^2\,[H_2]$$

فاذا ما قلل تركيز NO الى النصف وزيد تركيز H_2 الى ثلاثة اضعافه فالتغير في سرعة التفاعل بالنسبة للسرعة الاولى سيكون :

أ - يقل بمقدار 4/3

ب - يزداد بمقدار 4/3

ج - يزداد بمقدار 2/3

د - يقل بمقدار 2/3

هـ - يبقى نفسه

4-3-3 وحدات ثابت السرعة

تختلف وحدات ثابت السرعة باختلاف المرتبة العامة للتفاعل ووحدة الزمن المستخدمة للتعبير عن سرعة التفاعل ، ويمكن استنتاجها رياضيا من التعويض في قانون سرعة التفاعل ، او من تطبيق القانون الاتي :

$$\text{وحدة ثابت السرعة} = \frac{[M]^{1-n}}{t} = \frac{\left[\frac{mol}{L}\right]^{1-n}}{t}$$

حيث n تمثل مرتبة التفاعل العامة و M المولارية ويبين الجدول (4 - 1) وحدات ثابت السرعة للمراتب المختلفة اذا كان الزمن معبراً عنه بالثانية (s).

الجدول (4 - 1) وحدات ثابت السرعة المقابلة للمرتبة العامة للتفاعل

وحدات ثابت السرعة المقابلة للمرتبة العامة للتفاعل	المرتبة (n)
$M.\ s^{-1}$ او $mol\ \ L^{-1}\ s^{-1}$ او $mol/L.\ s$	0
s^{-1} او $1/s$	1
$M^{-1}.\ s^{-1}$ او $L.mol^{-1}s^{-1}$ او $L/mol.\ s$	2
$M^{-2}.\ s^{-1}$ او $L.^{2}mol^{-2}s^{-1}$ او $L^{2}/mol^{2}.s$	3

مثال 4 - 6 :

للتفاعل الاتي :

$$O_{2(g)} + 2NO_{(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

حدد مراتب المتفاعلات واستنتج قانون سرعة التفاعل والمرتبة العامة له وثابت السرعة من نتائج التجارب في الجدول ادناه :

Exp.No.	$[O_2]$ / mole/ L	[NO] / mole/ L	Rate / mole / L.s
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.20×10^{-3}
2	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
4	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}
5	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}

الحـــل :

نكتب قانون سرعة التفاعل $Rate = K\ [O_2]^{\alpha}\ [NO]^{\beta}$

لتحديد قيمة (α) نختارتجربتين مثل 1 و 2 حيث [NO] ثابت في التجربتين بينما $[O_2]$ متغير ونعوض نتائج كل تجربة في قانون السرعة ونقسم احدى المعادلتين على الاخرى ونبسط الكسر فنحصل على قيمة (α) .

تمرين 4-9

استخدم قيمة ثابت السرعة المحسوبة في المثال 5 - 5 لحساب سرعة استهلاك N_2O_5 عندما يكون تركيزه مساويا 0.1 mol/L عند نفس درجة الحرارة المعينة .

تمرين 4-10

للتفاعل الاتي :

$$X + 2Y \longrightarrow P$$

وجد انه من المرتبة الاولى بالنسبة لـ X ومن المرتبة الثانية بالنسبة لـ Y وحدات ثابت سرعة هذا التفاعل اذا كان الزمن بالثانية هو :

أ - $M.s^{-1}$

ب - $M^{-2}.s^{-1}$

ج - $M^{-3}.s$

د - $M^{2}.s^{-1}$

هـ - $M^{-1}.s^{-1}$

$$\frac{Rate_2}{Rate_1} = \frac{K\,[O_2]_2^{\alpha}\,[NO]_2^{\beta}}{K\,[O_2]_1^{\alpha}\,[NO]_1^{\beta}}$$

$$\frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.20 \times 10^{-3}} = \frac{K\,(2.20 \times 10^{-2})^{\alpha}(1.30 \times 10^{-2})^{\beta}}{K\,(1.10 \times 10^{-2})^{\alpha}(1.30 \times 10^{-2})^{\beta}}$$

$$(2)^1 = (2)^{\alpha} \Rightarrow \alpha = 1$$

لذا فالتفاعل من المرتبة الاولى بالنسبة لـ O_2 .

لتحديد قيمة (β) نختار التجربتين 1 و 3 حيث $[O_2]$ ثابت في التجربتين بينما $[NO]$ متغير ونعوض نتائج كل تجربة في قانون السرعة ونقسم احدى المعادلتين على الاخرى ونبسط الكسر فنحصل على قيمة (β) .

$$\frac{Rate_3}{Rate_1} = \frac{K\,[O_2]_3^{\alpha}\,[NO]_3^{\beta}}{K\,[O_2]_1^{\alpha}\,[NO]_1^{\beta}}$$

$$\frac{12.80 \times 10^{-3}}{3.20 \times 10^{-3}} = \frac{K\,(1.10 \times 10^{-2})^{\alpha}(2.60 \times 10^{-2})^{\beta}}{K\,(1.10 \times 10^{-2})^{\alpha}(1.30 \times 10^{-2})^{\beta}}$$

$$(4) = (2)^{\beta} \Rightarrow (2)^2 = (2)^{\beta} \Rightarrow \beta = 2$$

لذا فالتفاعل من المرتبة الثانية بالنسبة لـ NO .

المرتبة العامة للتفاعل تساوي

$$n = \alpha + \beta = 1 + 2 = 3$$

وعليه قانون سرعة التفاعل هو $Rate = K\,[O_2]\,[NO]^2$

نستخدم المعلومات في واحدة من التجارب في الجدول اعلاه ونعوضها في قانون سرعة التفاعل للحصول على قيمة ثابت السرعة، فلو استخدمنا المعلومات من التجربة 2

$$Rate = K\,[O_2]\,[NO]^2$$

$$6.4 \times 10^{-3}\ mol/L.s = K(2.20 \times 10^{-2})\ mol/L\ (1.30 \times 10^{-2})^2\ mol^2/L^2$$

$$K = \frac{6.4 \times 10^{-3}\ mol/L.s}{(2.20 \times 10^{-2})\ mol/L\ (1.30 \times 10^{-2})^2\ mol^2/L^2} = 1721.4\ L^2/mol^2.s$$

نلاحظ ان وحدة ثابت السرعة لتفاعلات المرتبة الثالثة هي $L^2/mol^2.s$

تمرين 4-11

للتفاعل الاتي :

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

ومن نتائج التجارب الثلاثة في الجدول ادناه:

$[C_3H_6O_2]$	$[OH]$	Rate/ mol/L. s
0.040	0.040	0.000225
0.040	0.080	0.00045
0.080	0.080	0.00090

أ - حدد مراتب المتفاعلات .

ب - استنتج قانون سرعة التفاعل .

ج - جد قيمة ثابت السرعة .

4-4 نظريات سرعة التفاعل

لقد تم وضع عدد من النظريات لتفسير كيفية حدوث التفاعل الكيميائي واهم هذه النظريات نظريتان هما نظرية التصادم ونظرية الحالة الأنتقالية او تسمى نظرية المعقد المنشط حيث فسرت الأولى كيفية حدوث التفاعل على الاساس الظاهري للعيان اما الثانية ففسرت حدوث التفاعل بطريقة مايحدث داخل الجزيئات عند خضوعها لتفاعل وسنشرح باختصار كلا النظريتين.

4-4-1 نظرية التصادم Collision Theory

تختلف سرعة التفاعلات الكيميائية بأختلاف خواص الدقائق المتفاعلة (الذرات او الجزيئات او الأيونات) وبأختلاف ظروف التفاعل، ولتوضيح كيف تحصل التفاعلات الكيميائية وسبب اختلاف سرعتها وضعت نظرية التصادم والتي تنص فرضياتها على ما يأتي :

1 . يحصل التفاعل الكيميائي نتيجة تصادم دقائق المواد المتفاعلة مع بعضها، وافترضت النظرية بان شكل الدقائق المتصادمة كرويا.

2 . سرعة التفاعل تتناسب طرديا مع عدد التصادمات الحاصلة بين دقائق المواد المتفاعلة في وحدة الزمن . حيث يمكن القول انه كلما زاد عدد الاصطدامات بين دقائق المواد المتفاعلة زادت احتمالية حدوث التفاعل.

3 . لا تكون جميع التصادمات فعالة وتقود الى تكوين نواتج، وذلك بدلالة ان عدد الأصطدامات الحاصلة بين الدقائق عدد هائل ويبلغ حوالي 1×10^{27} اصطدام في الثانية الواحدة بين جزيئات غاز حجمه واحد لتر في الظروف الأعتيادية. فلهذا اذا كان مثل هذا العدد الهائل من الاصطدامات يؤدي الى تكوين نواتج لأكتملت جميع التفاعلات في لحظة خلط المواد المتفاعلة. لذلك فان معظم الأصطدامات هي غير فعالة ولا تؤدي الى نواتج. وحتى يكون الأصطدام فعالاً يجب ان يتوافر فيه الشرطان الأتيان:

1 . أن تمتلك الجزيئات المتصادمة حد أدنى من الطاقة الكامنة فيها للتغلب على قوة التنافر فيما بينها عند الاصطدام وتكسر روابط المواد االمتفاعلة وتحويلها إلى النواتج. يسمى هذا الحد الأدنى من الطاقة اللازمة للتفاعل بطاقة التنشيط (Activation energy) .

2 . أن يكون اتجاه الجزيئات المتصادمة مناسبا ، أي ان تكون الجزيئات بوضع فراغي (هندسي) مناسب وبالاتجاه الصحيح عند التصادم والذي يؤدي إلى تكوين النواتج المطلوبة . لتوضيح ذلك لندرس الشكل (4 - 4).

تمرين 4-12

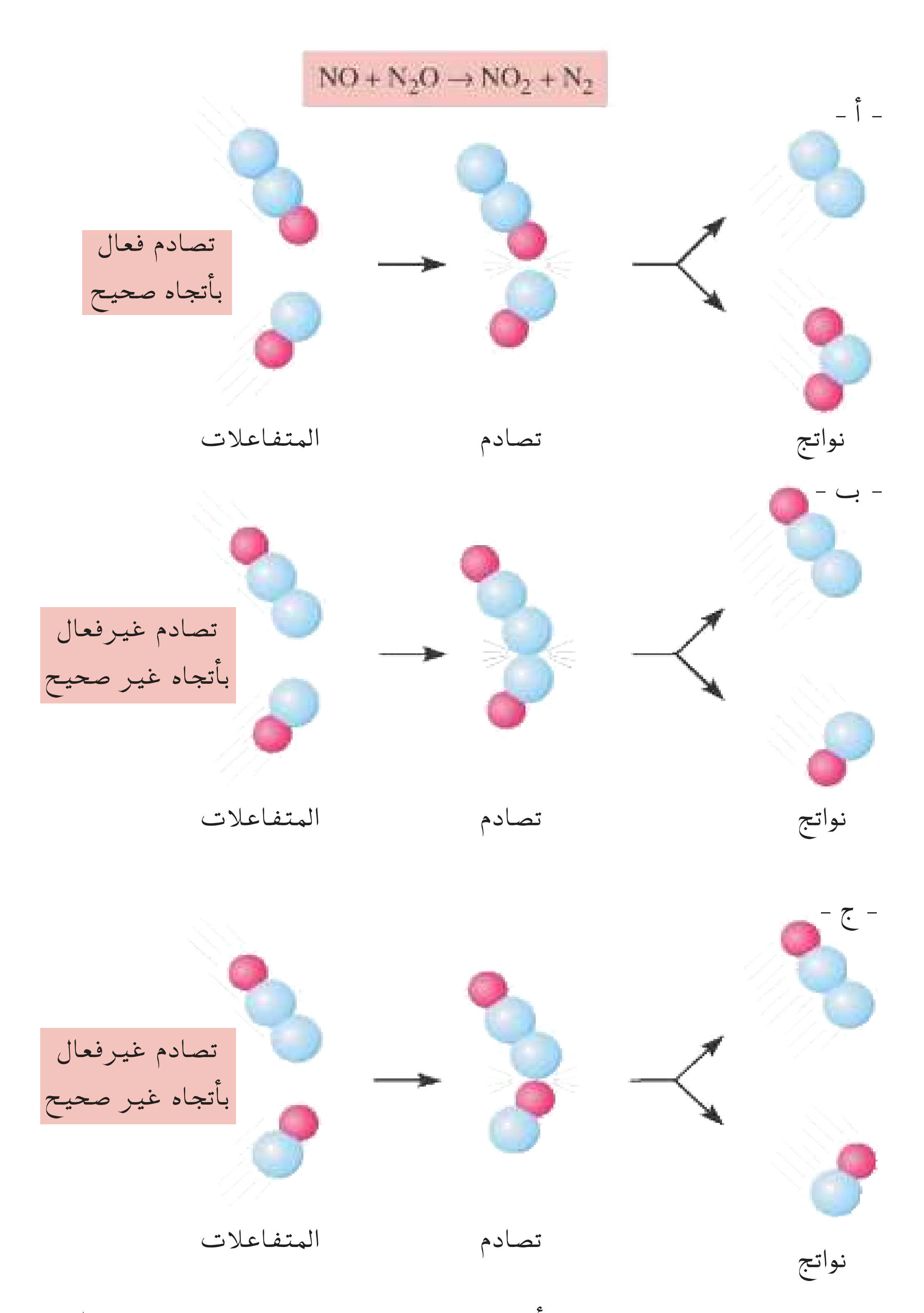
ما هي النصوص ادناه الخاطئة بالنسبة لفرضيات نظرية التصادم :

أ - حدوث التصادم بين الجزيئات المتفاعلة شرط اساسي لحدوث التفاعل.

ب - جميع التصادمات بين الجزيئات تؤدي لتكوين النواتج.

ج - لتتكون النواتج يجب ان تكون الجزيئات المتصادمة في الوضع الفراغي المناسب.





الشكل 4-4

بعض انواع التصادمات بين جزيئات N_2O و NO في الحالة الغازية.

(أ) اصطدام فعال يؤدي الى تكوين نواتج.

(ب و ج) تصادمات غير فعالة وذلك لإن اتجاه الجزيئات المتصادمة غير صحيح.

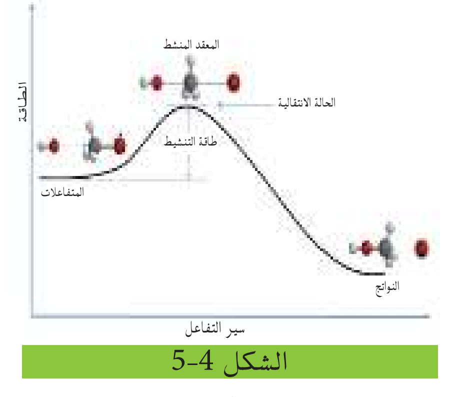
مما تقدم نجد أنه ولكي يحدث التفاعل حسب هذه النظرية لا بد من امتلاك الجزيئات الحد الأدنى من طاقة التنشيط وأن يكون تصادمها موجها فراغيا بالاتجاه الصحيح. ان من المعلوم أن الطاقة الداخلية (الكلية) لأية دقيقة متحركة تساوي مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة التي تمتلكها، والجزيئات المتحركة بسرعة كبيرة تمتلك طاقة حركية عالية وطاقة كامنة واطئة فعند اقتراب جزيئتين متحركتين بسرعة كبيرة من بعضهما فأن جزء

من الطاقة الحركية لكل منهما سوف يتحول الى طاقة كامنة وذلك بسبب حصول التنافر بينهما والناتج عن وجود الالكترونات في اغلفتهما الخارجية، وفي لحظة التصادم تتوقف الجزيئتان عن الحركة وتتحول الطاقة الحركية لكل منهما الى طاقة كامنة للتصادم، فأذا كانت هذه الطاقة اقل من طاقة التنشيط للتفاعل فأنهما سوف ترتدان عن بعضهما دون ان يحصل تفاعل بينهما (اصطدام غير فعال Noneffective Collision)[الشكل (4-4) (ب)و(ج)]، وفي حالة امتلاكهما لطاقة حركية كافية فسوف تندفعان بقوة كبيرة وبسرعة عالية تمكنهما من التغلب على قوة التنافر والدخول في التفاعل (اصطدام فعال Effective Collision) [الشكل (4-4) (أ)].

في الحقيقة والواقع ان نظرية التصادم فشلت في أعطاء القيم الحقيقية لسرع التفاعلات عند اختبارها ويعود سبب الفشل لهذه النظرية بالأساس على افتراضها بأن الجزيئات جميعها كروية الشكل وهذا في واقع الحال لا ينطبق ألا على عدد ضئيل من الجزيئات التي هي أحادية الذرة. لذلك اقترح علماء آخرون نظرية جديدة لتفسير كيفية حدوث التفاعل وهي نظرية الحالة الانتقالية أوتسمى نظرية المعقد المنشط .

4-4-2 نظرية الحالة الانتقالية

بينت هذه النظرية أنه في جميع التفاعلات الكيميائية لا يمكن أن تتكون المواد الناتجة مباشرة ، بل لا بد أن تمر بما يسمى بالحالة الانتقالية النشطة ، وهي التي يتكون عندها ما يسمى بالمعقد المنشط (Activated complex) وهو مركب نشط غير ثابت اقترح بأن تركيبه وسطا بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ، (لذلك تسمى هذه النظرية بنظرية المعقد المنشط (Activated complex theory) ايضاً ويكون في حالة توازن مع المواد المتفاعلة [الشكل(4-5)]. أن طاقة هذا المركب أكبر دوما من طاقة المواد المتفاعلة والناتجة. والجدير بالذكر أنه لا يمكن فصل المعقد المنشط في الغالب ولكنه يمكن أن يتفكك أما لإعطاء النواتج أو لاعطاء المواد المتفاعلة حسب ظروف التفاعل .



الشكل 4-5

سير التفاعل وفق نظرية الحالة الانتقالية.

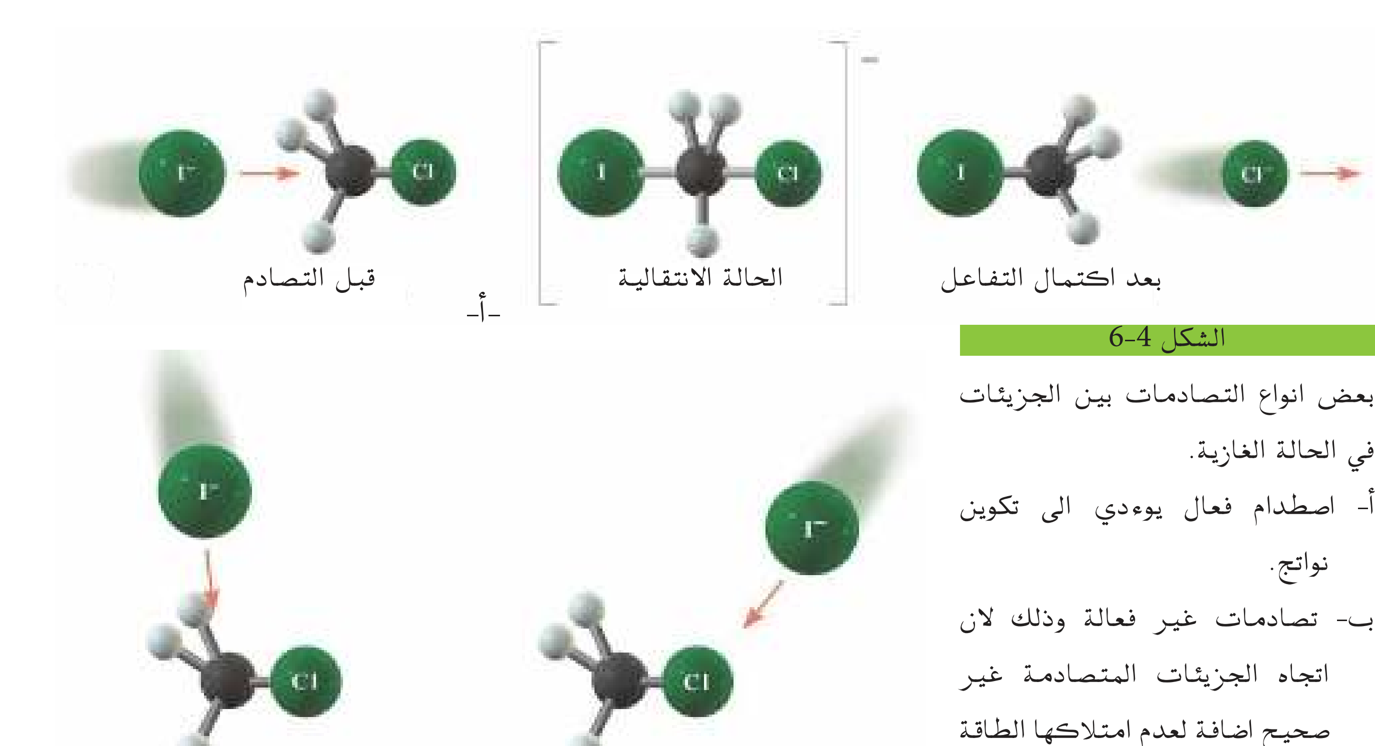
ومن الامثلة المهمة لتوضيح فكرة نظرية التصادم ونظرية الحالة الانتقالية هي التفاعل الحاصل بين ايون اليوديد I^- وكلوريد المثيل CH_3Cl.

$$I^- + CH_3Cl \longrightarrow ICH_3 + Cl^-$$

ويحدث هذا التفاعل حسب الطريقة الموضحة في الشكل (4-6). يبدأ التفاعل بإصطدام آيون اليوديد I^- مع جزيء كلوريد المثيل CH_3Cl

من خلف الاصرة C-Cl من خلال وسط ذرات الهيدروجين الثلاث، حيث يبدا نشوء الاصرة بين الكاربون واليود بينما تستطيل وتضعف الاصرة بين الكاربون والكلور وتتكون الحالة الانتقالية للتفاعل (المعقد المنشط) والذي يحتوي على ثلاث اواصر اعتيادية C-H وارتباطين ضعيفين (اواصر جزئية) بين الكاربون واليود C-I والكاربون والكلور C-Cl. وبزيادة قوة الارتباط بين الكاربون واليود تنشا الاصرة بينهما، بينما تنكسر الاصرة بين الكاربون والكلور فينفصل ايون الكلوريد ويتم التفاعل [الشكل(4-6 أ)] .

اما اذا كان التصادم بين ايون اليوديد وجزئ كلوريد المثيل في الاتجاه غير الصحيح فعندها تبقى المواد المتفاعلة على ماهي عليه ولا يحدث التفاعل، لاحظ الشكل (4-6 ب) .



الشكل 4-6

بعض انواع التصادمات بين الجزيئات في الحالة الغازية.

أ- اصطدام فعال يوءدي الى تكوين نواتج.

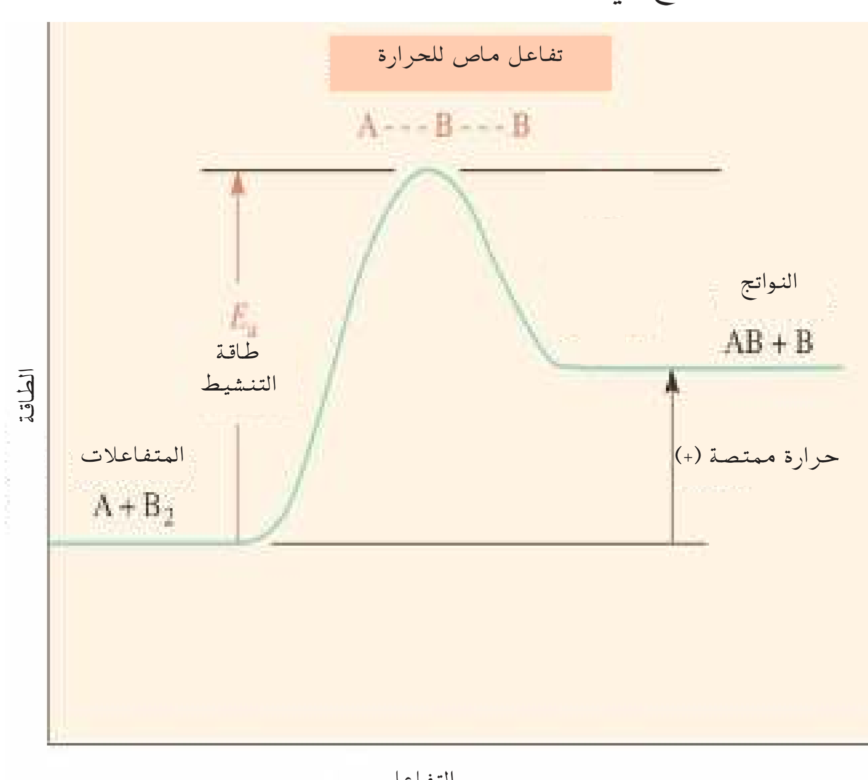
ب- تصادمات غير فعالة وذلك لان اتجاه الجزيئات المتصادمة غير صحيح اضافة لعدم امتلاكها الطاقة الكافية لحصول اصطدام فعال

4-5 حرارة التفاعل

ترتبط سرعة التفاعل الكيميائي بطاقة التنشيط، فكلما كانت قيمة طاقة التنشيط كبيرة كان التفاعل بطيئاً، ويكون التفاعل سريعاً كلما كانت طاقة التنشيط صغيرة. يصاحب التفاعل الكيميائي تغير في الطاقة وذلك نتيجة امتصاص او انبعاث كمية من الحرارة وهذه الكمية تمثل الفرق بين طاقة المواد الناتجة وطاقة المواد المتفاعلة وتسمى بحرارة التفاعل وتحسب على النحو الآتي:

حرارة التفاعل = طاقة المواد الناتجة - طاقة المواد المتفاعلة

يكون التفاعل ماص للحرارة عندما تكون حرارة التفاعل قيمة موجبة، اي ان طاقة المواد الناتجة اكبر من طاقة المواد المتفاعلة وحسب ما موضح في الشكل (4-7).



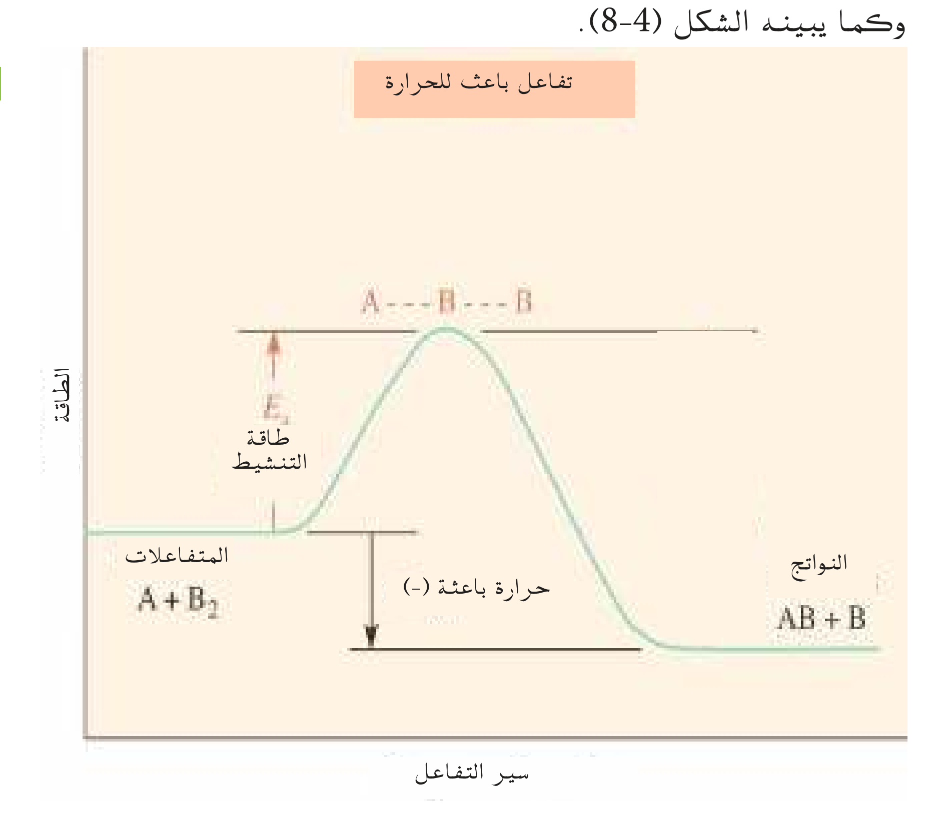
الشكل 4-7

مخطط حدوث التفاعل الاتي

$$A + B_2 \longrightarrow AB + B$$

عندما تكون طاقة المواد الناتجة اكبر من طاقة المواد المتفاعلة يكون التفاعل ماص للحرارة اي اشارة قيمة الحرارة (+).

اما اذا كانت كمية حرارة التفاعل قيمة سالبة، اي ان طاقة المواد الناتجة < طاقة المواد المتفاعلة، يكون التفاعل باعث للحرارة وكما يبينه الشكل (4-8).



الشكل 4-8

مخطط حدوث التفاعل الاتي

$$A + B_2 \longrightarrow AB + B$$

عندما تكون طاقة المواد الناتجة اصغر من طاقة المواد المتفاعلة يكون التفاعل باعث للحرارة اي اشارة قيمة الحرارة (-).

6-4 طاقة التنشيط Activation Energy

تعرف طاقة التنشيط بانها الحد الادنى من الطاقة اللازمة التي يجب ان تمتلكها المواد المتفاعلة كي يكون التصادم فعالاً.

7-4 العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل

تختلف التفاعلات في سرعتها فبعضها بطيئة والبعض الاخر سريعة وتحت نفس الظروف، ويمكن تغيير سرعة التفاعل عن طريق التحكم بالعوامل المؤثرة في سرعة التفاعل وهي :

1-7-4 التركيز Concentration

لقد لاحظنا من دراستنا لقانون سرعة التفاعل بان زيادة تركيز احد المواد المتفاعلة يؤدي غالبا الى زيادة سرعة التفاعل، ويوضح الشكل (4-9) اثر زيادة تركيز الاوكسجين في سرعة التفاعل حيث تضيء الشظية المشتعلة في الهواء والذي يحتوي على غاز الاوكسجين بنسبة 20%، لكنها تتوهج بشكل لهب عند ادخالها في قنينة مملوءة بغاز الاوكسجين والسبب هو ازدياد تركيز الاوكسجين والذي يؤدي الى ازدياد سرعة الاشتعال.

وكما ان للتركيز اثره في زيادة سرعة التفاعلات التي تشتمل على مواد متفاعلة في الحالة السائلة، فان للضغط تاثيرا مشابها على التفاعلات التي تشتمل على مواد متفاعلة في الحالة الغازية. ان زيادة الضغط يعمل على تقليل حجم الغاز وبالتالي زيادة تركيزه مما يزيد من سرعة التفاعل الكيميائي.





الشكل 4-9

ازدياد سرعة اشتعال الشظية بازدياد تركيز الاوكسجين (يمين) اشتعال الشظية في الهواء (يسار)توهج الشظية المشتعلة داخل قنينة مملوءة بغاز الاوكسجين

2-7-4 الطبيعة الفيزيائية وطبيعة المواد المتفاعلة

تعتمد سرع التفاعلات الكيميائية على الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة، فلو كان لنا على سبيل المثال ثلاث قطع من الفلزات الصوديوم والخارصين والقصدير لها نفس الحجم ووضعنا كل قطعة في محلول حامض الهيدروكلوريك له نفس التركيز فإننا نجد أن قطعة الصوديوم تتفاعل بشدة، أما قطعة الخارصين فسوف يكون تفاعلها بمعدل أقل وبالنسبة لقطعة القصدير فانها ستتفاعل ببطئ شديد. لذا تعتبر الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة مهمة جدا لتحديدفعاليتها وسرعة تفاعلها وكما هو الحال بالنسبة لفعالية الفسفور الابيض والاحمر [الشكل (4-10)].



الشكل 4-10

يمتلك الفسفور صورتين . فالفسفور الابيض (فوق) يشتعل ويحترق بسرعة عند تعرضه لاوكسجين الهواء لذلك يجب خزنه تحت الماء .بينما الفسفور الاحمر (تحت) يتفاعل ببطء شديد جداً مع الهواء لذلك يمكن خزنه بقناني مفتوحة .

تزداد المساحة السطحية لكتلة معينة من المادة كلما صغر حجم الدقائق المكونة لها، وبأزدياد المساحة السطحية تزداد المساحة المعرضة للتفاعل فيزداد عدد التصادمات وتزداد سرعة التفاعل، [الشكل (4-11)] ويمكن زيادة المساحة السطحية للمادة الصلبة ، اما بأذابتها في مذيب فيعمل المذيب على فصل الدقائق عن بعضها او بطحنها وتحويلها الى مسحوق ناعم .

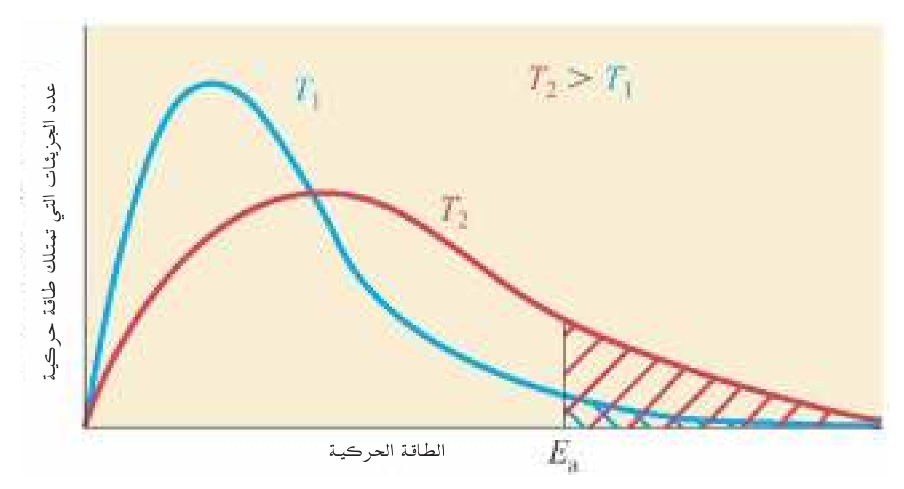


الشكل 4-11

يتفاعل مسحوق الطباشير (عبارة عن كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ غير النقية) بسرعة مع حامض الهيدروكلوريك المخفف لانه يمتلك مساحة سطحية كبيرة، بينما اصبع الطباشير الذي يمتلك مساحة سطحية صغيرة يكون تفاعله ابطأ بكثير.

4-7-3 درجة الحرارة Temperature

تزداد سرعة التفاعل بأرتفاع درجة الحرارة وتنخفض بأنخفاضها، وذلك لأن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة سرعة الجزيئات المتفاعلة فيزداد عدد تصادماتها وكذلك يزداد عدد الجزيئات التي تمتلك طاقة حركية تساوي او تفوق طاقة التنشيط للتفاعل والتي تستطيع ان تتفاعل لتكوين الناتج ، وكما موضح في الشكل (4-12).



الشكل 4-12

إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة ملحوظة في عدد الجزيئات التي لها طاقات عالية تساوي أو تفوق طاقة التنشيط مما سيزيد من عدد اصطداماتها وبالتالي سرعة التفاعل .

معظم التفاعلات تتضاعف سرعتها بأرتفاع درجة الحرارة عشرة درجات (10°C) وذلك بسبب ازدياد نسبة الجزيئات الداخلة في التفاعل وكما موضح في الجدول (4-2).

الجدول 4-2 تتضاعف سرعة التفاعل بارتفاع درجة حرارة التفاعل (10°C)

عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل	درجة الحرارة
1.70×10^{-9}	25 °C (298 K)
3.29×10^{-9}	35 °C (308 K)
6.12×10^{-9}	45 °C (318 K)

هل تعلم

الخليط المكون من غبار الفحم والهواء خليط قابل للأنفجار عند ارتفاع درجة الحرارة وقد يسبب انفجار مناجم الفحم ، وكذلك الخليط المكون من غبار الطحين والهواء قد يسبب انفجار معامل الطحين وللسبب نفسه .

4-7-4 العامل المساعد Catalyst

العامل المساعد هو المادة التي تزيد من سرعة التفاعل دون ان تستهلك خلاله، وفي اغلب التفاعلات يكون تأثير اضافة العامل المساعد اقوى من تأثير ارتفاع درجة الحرارة على سرعة التفاعل، اذ يعمل العامل المساعد على خفض مستوى طاقة التنشيط للتفاعل فيزداد عدد الدقائق المتصادمة التي تمتلك طاقة حركية تساوي او تفوق طاقة التنشيط فتستطيع ان تتفاعل مكونة المادة الناتجة، كما موضح في الشكل (4-13) يلاحظ من الشكل أن خفض طاقة التنشيط للتفاعل يؤدي أيضا إلى فتح مسلك جديد يختلف عن سير المسلك الأول قبل إضافة العامل المساعد وذلك بتكون معقد منشط جديد بطاقة اوطئ.

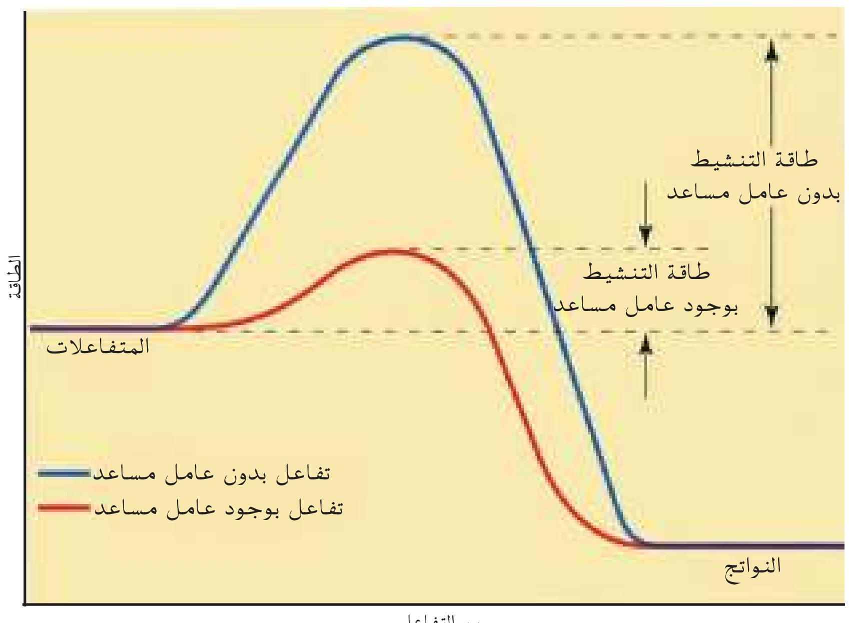
يمكن توضيح تأثير العامل المساعد على زيادة سرعة تفاعل الهيدروجين مع الاوكسجين :

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

اذ ان التفاعل يكاد لايحصل بدرجة الحرارة الاعتيادية ، ولكن يجرى بشكل سريع عند اضافة قليل من مسحوق البلاتين كعامل مساعد .

هل تعلم

الانزيمات عوامل مساعدة حيوية تزيد سرعة التفاعلات في جسم الانسان فعند تناول وجبة تحتوي على البروتين، فأن الانزيمات في الجهاز الهضمي تعمل على تكسير جزيئاتها خلال بضع ساعات ولكن بدون الانزيمات فأن العملية تستغرق عدة سنوات.



الشكل 4-13

العامل المساعد يخفض طاقة التنشيط ويزيد سرعة التفاعل .

1-4 للتفاعل الاتي:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

ومن النتائج في الجدول الأتي:

t / hr	$[N_2O_5]$ / mol/L
0.00	0.849
0.50	0.733
1.00	0.633
2.00	0.472

احسب معدل سرعة التفاعل لكل فترة من الفترات التالية بوحدة الساعة.

أ - من 0.00 الى 0.50

ب - من0.50 الى 1.00

ج - من 1.00 الى 2.00

2-4 وضح كيف تؤثر العوامل الاتية على سرعة التفاعل الكيميائي

أ - درجة الحرارة .

ب - المساحة السطحية للمواد المتفاعلة.

ج - طبيعة المواد المتفاعلة.

د - تركيز المواد المتفاعلة.

3-4 التفاعل الاتي من المرتبة الاولى بالنسبة للمتفاعل Br_2 ومن المرتبة الثانية بالنسبة للمتفاعل NO

$$2NO_{(g)} + Br_{2(g)} \longrightarrow 2NOBr_{(g)}$$

أ - اكتب قانون سرعة التفاعل .

ب - كيف تتغير سرعة التفاعل عند جعل تركيز Br_2 ثلاثة امثال التركيز الاولي فقط .

ج - كيف تتغير سرعة التفاعل عند مضاعفة تركيز NO فقط .

د - كيف تتغير سرعة التفاعل عند مضاعفة تركيز كل من Br_2 و NO معا .

4-4 للتفاعل الاتي

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+ + Cl^-$$

قانون سرعة التفاعل:

$$Rate = K\,[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

وقيمة $K = 0.090\ hr^{-1}$

أ - احسب سرعة التفاعل عندما يكون تركيز $pt(NH_3)_2Cl_2 = (0.040M،0.020M،0.010M)$

ب - كيف تتغير سرعة استهلاك$Pt(NH_3)_2Cl_2$ مع تغير تركيزه .

ج - ما تاثير تغير تركيز $Pt(NH_3)_2Cl_2$ على سرعة تكوين Cl^-.

5-4 ما التأثير الذي يحدثه العامل المساعد على كل من:

أ - حرارة التفاعل.

ب - طاقة التنشيط.

ج - طاقة المواد المتفاعلة وطاقة المواد الناتجة.

6-4 لقد وجد للتفاعل ادناه ان سرعة تكون C عند وقت معين تساوي $0.036M.s^{-1}$ فالسرعة بدلالة التغير في A و B و D والسرعة العامة للتفاعل عند هذا الوقت تساوي (جميعها بوحدة $M.s^{-1}$)

$$2A + 3B \longrightarrow 4C + 2D$$

أ - 0.018 و 0.027 و 0.018 و 0.009

ب - 0.018 - و 0.027 - و 0.018 و 0.009

ج - 0.072 - و 0.048 - و 0.072 و 0.144

د - 0.036 - و 0.036 - و 0.036 و 0.009

هـ - 0.018 - و 0.012 - و 0.018 - و 0.018 -

7-4 تتحلل خلات المثيل في وسط قاعدي مكونة ايون الخلات وكحول المثيل ، بحسب المعادلة الأتية:

$$CH_3COOCH_{3(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + CH_3OH_{(aq)}$$

قانون سرعة التفاعل :

$$Rate = K [CH_3COOCH_3] [OH^-]$$

وقيمة $K = 0.14\ L/mol.s$

أ- ما سرعة تحلل خلات المثيل عندما يكون تركيز كل من CH_3COOCH_3 و OH^- يساوي $0.025\ M$.

ب- ما سرعة ظهور CH_3OH في المحلول ؟

8-4 للتفاعل الأتي:

$$2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

ومن نتائج التجارب في الجدول ألاتي:

Exp. No.	$[H_2]$	[NO]	Rate mol/L.s
1	2.5×10^{-3}	5.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}
2	2.5×10^{-3}	15.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}
3	10.0×10^{-3}	15.0×10^{-3}	36.0×10^{-3}

أ- استنتج قانون سرعة التفاعل .

ب-احسب قيمة ثابت السرعة .

ج-احسب سرعة التفاعل عندما يكون تركيز كل من NO و H_2 يساوي $8.0\times10^{-3}\ M$.

9-4 للتفاعل الاتي ومن نتائج التجارب في الجدول ادناه:

$$C_2H_{4(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow 2CH_2O_{(g)} + 1/2O_{2(g)}$$

Exp. No.	$[C_2H_4]$	$[O_3]$	Rate mol/L.s
1	1.0×10^{-8}	0.5×10^{-7}	1.0×10^{-12}
2	1.0×10^{-8}	1.5×10^{-7}	3.0×10^{-12}
3	2.0×10^{-8}	1.0×10^{-7}	4.0×10^{-12}

أ - استنتج قانون سرعة التفاعل ، ثم احسب قيمة (K)

ب -احسب سرعة التفاعل عندما يكون تركيز كل من O_3 و C_2H_4 يساوي $2.0\times10^{-7}\ M$.

10-4 اكتب قانون سرعة التفاعل للتفاعلات الأولية الاتية :

أ - $Cl_{(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)} + H_{(g)}$

ب - $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$

11-4 للتفاعل الاتي:

$$2NO_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2NO_2F_{(g)}$$

ومن نتائج التجارب في الجدول الاتي :

Exp. No.	$[NO_2]$	$[F_2]$	Rate mol/L.s
1	0.001	0.005	2.0×10^{-4}
2	0.002	0.005	4.0×10^{-4}
3	0.002	0.002	1.6×10^{-4}

أ- استنتج قانون سرعة التفاعل .

ب- ما مرتبة المتفاعلات لكل مادة في قانون السرعة ؟

ج- احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل .

12-4 للتفاعل الاتي :

$$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

ومن نتائج التجارب في الجدول ادناه حدد مراتب المتفاعلات واستنتج قانون سرعة التفاعل والمرتبة العامة للتفاعل.

Exp. No.	$[NO_2]$	[CO]	Rate mol/L.s
1	0.10	0.10	0.005
2	0.40	0.10	0.080
3	0.10	0.20	0.005



الفصل الخامس

5 الحوامض والقواعد والاملاح Acids, Bases and Salts

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :-

- يتعرف على خواص المحاليل المائية للحوامض والقواعد.
- يتعرف على المفاهيم الجزيئية المختلفة للحوامض والقواعد حسب نظريات ارينيوس و برونشتد- لوري و لويس.
- يميز التأين التلقائي للماء والخواص الامفوتيرية لبعض المواد.
- يتعرف على تفاعلات الحوامض والقواعد في المحاليل المائية.
- يميز بين انواع الاملاح وطريقة تكوين كل منها وخواص محاليلها المائية .
- يتعرف علىالدلائل المستخدمة في تفاعلات التعادل .
- يتعرف على عملية التسحيح ويستوعب اهميتها.

5-1 المقدمة

توجد في الطبيعة العديد من الحوامض و القواعد و الأملاح التي يستفاد منها في مجالات مختلفة، فعلى سبيل المثال تحوي العصارة الهضمية في جسم الإنسان محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري تقريبا و يكون دم الإنسان و كذلك المكونات المائية في خلايا الجسم ذات فعل حامضي معتدل، أما المحلول الموجود في بطارية السيارة فمكون من 40% بالكتلة محلول حامض الكبريتيك. ومن ناحية أخرى، تستعمل هيدروكسيد الصوديوم في صناعة الصابون و صناعة الورق وعدد أخر من الصناعات الكيميائية.

للأملاح استعمالاتها الواسعة أيضا، فالصودا المستعملة في عملية الخبز(Baking soda) هي احد أملاح حامض الكاربونيك، وملح الطعام (كلوريد الصوديوم) المستعمل لإعطاء المذاق المالح للطعام من ناحية ومن ناحية أخرى فأنه يستعمل لحفظ أنواع كثيرة من الأطعمة. ومن الأمثلةالأخرىلاستعمالات هذه المواد هي رش ملح كلوريد الكالسيوم لإذابة الثلوج المتراكمة على الطرقات العامة ويستعمل هذا الملح أيضافي علاج المصابين في النوبات القلبية. كما وتستعمل أملاح الامونيوم كأسمدة نتروجينية لزيادة خصوبة التربة.

أما اغلب الحوامض العضوية و مشتقاتها فتوجد بشكل طبيعي، ففي الخل الذي نستعمله يشكل حامض الخليك حوالي 4% منه، أماالألم الذي نشعر به عند لسعة النمل فمسببه هو حامض الفورميك الذي تفرزه هذه الحشرات إلى داخل الجسم. وتشكل الحوامض الامينية (Amino acids) وحدات بناء البروتينات في أجسام الكائنات الحية، وهناك أمثلة كثيرة أخرى تبين أهمية واستعمالات هذه المواد في مناحي الحياة اليومية.

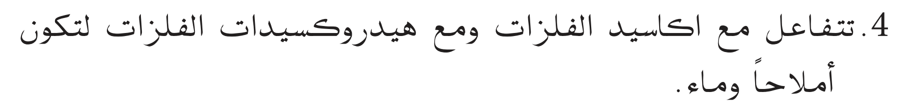




5-2 خواص المحاليل المائية للحوامض والقواعد

تظهر المحاليل المائية لمعظم الحوامض صفات مميزة والتي تعزى إلى وجود ايون الهيدروجين الموجب (H^+) (البروتون) او يعبر عنه بايون الهيدرونيوم (H_3O^+)في محلولها المائي والصفات هي:

1. لها مذاق حامضي.
2. تغير لون عدد من الدلائل (صبغات)، فمثلا تغير لون صبغة زهرة الشمس من اللون الازرق إلى اللون الأحمر.
3. تتفاعل الحوامض مع معظم الفلزات وتحرر غاز الهيدروجين (H_2).



4. تتفاعل مع اكاسيد الفلزات ومع هيدروكسيدات الفلزات لتكون أملاحاً وماء.
5. محاليلها المائية لها القابلية على توصيل التيار الكهربائي وذلك لقابليتها على التأين بشكل تام أو بشكل جزئي. ويبين الجدول (5-1) بعض الحوامض الشائعة.

أما المحاليل المائية لمعظم القواعد فأن لها صفات مميزة أيضا، تعزى إلى وجود ايون الهيدروكسيد (OH^-) في محلولها المائي والصفات هي:

1. لها مذاق لاذع.
2. لها ملمس لزج صابوني كما في حالة المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم.
3. تغير لون عدد من الدلائل، فمثلا تغير لون صبغة زهرة الشمس من اللون الاحمر إلى اللون الأزرق .
4. تتفاعل مع الحوامض (تتعادل) لتكون أملاحاً وماء.
5. يكون لمحاليلها المائية القابلية على توصيل التيار الكهربائي لقابليتها على التاين.



المحلول الحامضي يغير لون صبغة زهرة الشمس للون الاحمر.



المحلول القاعدي يغير لون صبغة زهرة الشمس للون الازرق.

الجدول (5-1) بعض الحوامض الشائعة واستخداماتها.

اسم الحامض	الاستخدامات
حامض الهيدروكلوريك HCl	تنقية المعادن و تنقية الخامات المعدنية و تحضير بعض المواد الغذائية وهو المكون الرئيس لحوامض المعدة.
حامض الكبريتيك H_2SO_4	صناعة الاسمدة والمتفجرات والاصماغ والسائل المستخدم في بطاريات السيارات.
حامض النتريك HNO_3	صناعة الاسمدة والمتفجرات واللواصق.
حامض الخليك CH_3COOH	صناعة البلاستك و المطاط وفي حفظ الاطعمة وهو المكون الرئيسي للخل.
حامض الكاربونيك H_2CO_3	موجود في جميع المشروبات الغازية بسبب تفاعل ثنائي اوكسيد الكاربون مع الماء.
حامض الهيدروفلوريك HF	تنظيف المعادن وصقل الزجاج والنقش عليه.

3-5 المفاهيم الجزيئية للحوامض و القواعد

سنتطرق في هذه الفقرة الى المفاهيم الجزيئية للحوامض و القواعد حسب نظريات رئيسية هي:

1-3-5 نظرية ارينيوس The Arrhenius Theory

عام 1884 قدم العالم ارينيوس نظريته الخاصة بالتفكك الالكتروليتي والتي نتج عنها لاحقا نظرية لتسمية الحوامض والقواعد والتي تنص على ما يأتي:

الحامض هو المادة التي تحتوي على الهيدروجين والتي تتأين معطية ايونات الهيدروجين (H^+) في المحلول المائي. وحسب تعريف ارينيوس، يعتبر HCl حامض ارينيوس لانه ينتج ايونات H^+ في المحلول المائي:

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

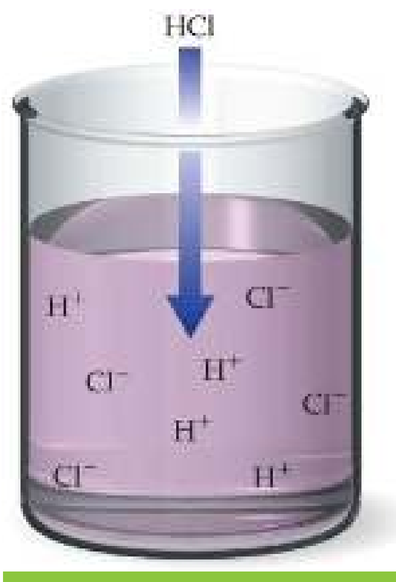
والقاعدة هي المادة التي تحتوي على مجموعة هيدروكسيد (OH^-) والتي تتأين معطية ايونات الهيدروكسيد السالبة في المحلول المائي. وحسب تعريف ارينيوس للقاعدة، تعتبر NaOH قاعدة ارينيوس لانها تنتج ايونات الهيدروكسيد OH^- في المحلول المائي:

$$NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

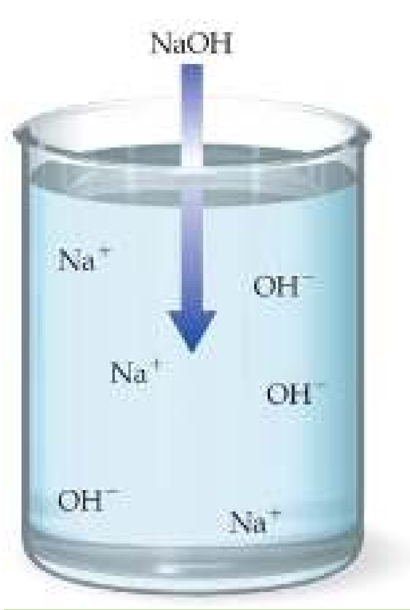
أما عملية التعادل حسب هذه النظرية فهي تعرف على أنها اتحاد ايونات H^+ و ايونات OH^- لتكوين جزيئات الماء:

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

لقد استطاعت نظرية ارينيوس أن تشرح بنجاح تفاعلات الحوامض التي تمتلك بروتونات مع هيدروكسيدات الفلزات (القواعد الهيدروكسيدية)، وعلى الرغم من محدودية تطبيقات هذه النظرية إلا أنها أدت إلى تطوير نظريات أكثر شمولية لوصف خواص الحوامض و القواعد.



تأين حامض الهيدروكلوريك في الماء.

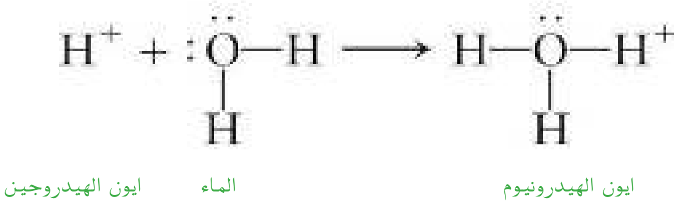


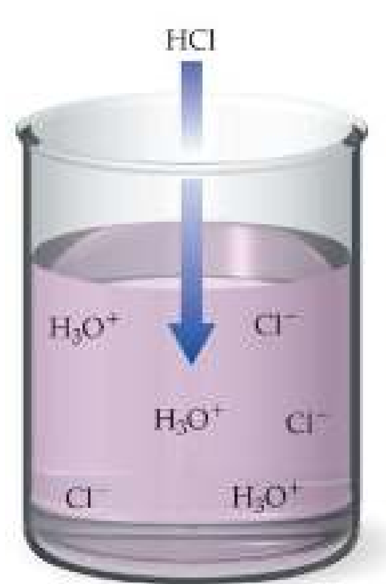
تأين هيدروكسيد الصوديوم في الماء.

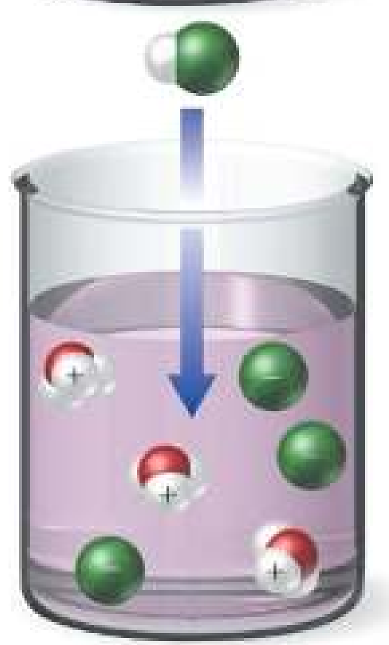
ايون الهيدرونيوم (ايون الهيدروجين المتميىء)

لقد وصف ارينيوس ايونات الهيدروجين في الماء بأنها توجد على هيئة $H^+(H_2O)_n$ (حيث أن n تمثل عددا صحيحا) وهذا بسبب التجاذب بين ايونات H^+ و ذرة الأوكسجين (الحاملة لشحنة سالبة جزئية، دلتا سالب δ^-) في جزيئة الماء المستقطبة. فعلى الرغم من عدم معرفتنا الدقيقة لمدى تميؤ ايونات الهيدروجين في معظم المحاليل المائية إلاأننا عادة ما نمثل ايون الهيدروجين المتميء كايون هيدرونيوم H_3O^+. وعلى ذلك نستطيع القول أن أيون الهيدروجين

المتميىء هو الذي يكسب محلول الحامض المائي صفاته الحامضية المميزة. ويمكن التعبير عن ايون الهيدروجين $H^+_{(aq)}$ أو المتميء H_3O^+ على الصورة الاتية :







تأين حامض الهيدروكلوريك في الماء.

5-3-2 نظرية برونشتد - لوري

The Bronsted – Lowry Theory

عام 1923، قدم كل من العالم برونشتد (Bronsted) و العالم لوري (Lowry) بشكل منفرد تطوير لنظرية ارينيوس وظهرت بذلك نظرية جديدة عرفت بنظرية برونشتد - لوري. وحسب هذه النظرية يعرف الحامض على أنه المادة الواهبة للبروتون أما القاعدة فأنها المادة المستقبلة للبروتون.

تعتبر هذه التعاريف للحامض والقاعدة عامة بشكل كبير حيث أن أي جزيئة أوايون يحوي على الهيدروجين وله القابلية على إطلاق البروتون هو حامض بينما أي جزيئة أو ايون يستطيع استقبال البروتون هو قاعدة، ولذلك يمكن تعريف تفاعل حامض مع قاعدة على أنه ذلك التفاعل الذي يتضمن أنتقال بروتون من الحامض إلى القاعدة. ولهذا السبب، فعملية تأين حامض الهيدروكلوريك (حامض قوي) في الماء هي عبارة عن تفاعل حامض-قاعدة تسلك فيها جزيئة الماء سلوك قاعدة لأنها تكتسب بروتون، ويمكن التعبير عن ذلك كما يأتي:

الخطوة الأولى (وصف ارينيوس) $HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

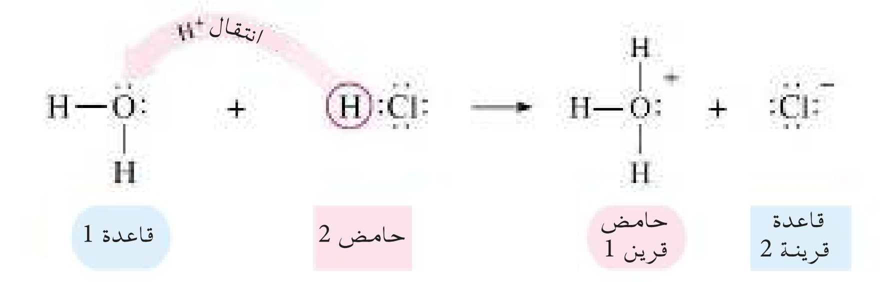
الخطوة الثانية $H_2O_{(l)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow H_3O^+$



التفاعل الكلي(وصف برونشتد-لوري)

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-_{(aq)}$$

ويمكن وصف تفاعلات الحوامض والقواعد حسب مفهوم برونشتد - لوري بدلالة ازواج (حامض - قاعدة قرينة) وكل زوج عبارة عن صنفين مختلفين فقط في البروتون. ففي المعادلة السابقة، يكون HCl (حامض) مع Cl^- (قاعدة قرينة) بمعنى زوج من (حامض - قاعدة قرينة)، بينما يمثل H_2O (قاعدة) مع H_3O^+(حامض قرين) اي بمعنى زوج أخر من (قاعدة - حامض قرين) كما في الشكل الاتي:



ومن ناحية أخرى فأن تأين فلوريد الهيدروجين (حامض ضعيف) يحدث بشكل متشابه ولكن لمدى اقل ولذلك يمثل بالشكل الاتي:

$$H_2O_{(\ell)} + HF_{(aq)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

قاعدة 1   حامض 2   حامض قرين 1   قاعدة قرينة 2

انتقال H^+ انتقال H^+

ففي هذه المعادلة يكون HF حامض مع F^- قاعدة قرينة بينما يمثل H_2O قاعدة مع H_3O^+ حامض قرين. وفي التفاعل الامامي (⇀) يسلك كل من HF وH_2O سلوك حامض وقاعدة على التوالي، بينما في التفاعل العكسي (↽) يسلك H_3O^+ سلوك حامض (أي واهب للبروتون) بينما يسلك ايون الفلوريد F^- سلوك قاعدة (أي مستقبل للبروتون).

نلاحظ من الامثلة اعلاه انه عند ذوبان حامض ضعيف (HF) في الماء فأن جزيئات HF سوف تعطي كمية قليلة من ايونات H^+ والتي يمكن أن تكتسب من قبل احد الصنفين القاعديين في المحلول F^- أو H_2O ، وفي الحقيقة فأن HF يتفكك بشكل قليل مما يدل على أن F^- هي قاعدة أقوى من H_2O. أما عند ذوبان حامض قوي (HCl) في الماء، فأن جزيئات HCl سوف تنتج ايونات H^+ والتي يمكن أن تكتسب من قبل احد الصنفين القاعديين في المحلول Cl^- أو H_2O . وبما أن HCl يتفكك بشكل تام في محلوله المائي المخفف، فأن ذلك يعني أن Cl^- هي قاعدة أضعف من H_2O . إن كل ذلك يعني أن للحامض الضعيف قاعدة قرينة قوية وللحامض القوي قاعدة قرينة ضعيفة. ويمكن تعميم ذلك بالقول: كلما زادت قوة الحامض، كلما ضعفت قوة القاعدة القرينة له والعكس صحيح. ويجب هنا استعمال هذه المفاهيم بشكل صحيح، فالحامض القوي أو الحامض الضعيف (وكذلك القاعدة) هي صفات نستعملها لوصف حالة بشكل نسبي. فعند القول (في المثال السابق) أن F^- هي قاعدة قوية فأن ذلك لايعني أنها كذلك بمقارنتها مع OH^- مثلا،

ولكننا نعني أنها قاعدة اقوى نسبة إلى القاعدة القرينة للحامض القوي في المثال (H_2O).

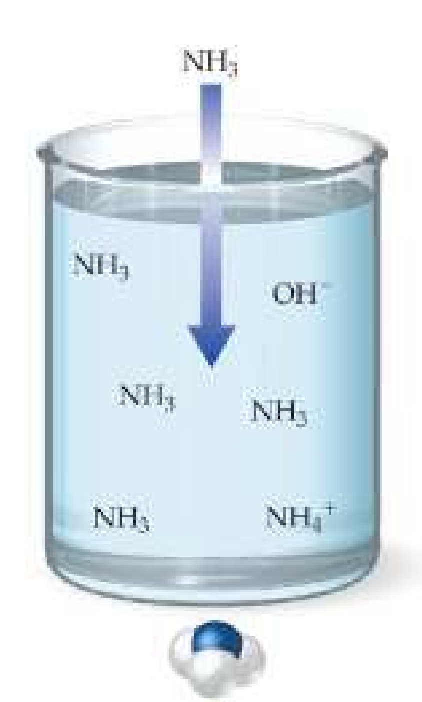
وفي المحلول المائي للامونيا، تسلك جزيئات الامونيا سلوك قاعدة برونشتد ضعيفة بينما تسلك جزيئات الماء سلوك حامض ويمكن التعبير عن ذلك كما يأتي:

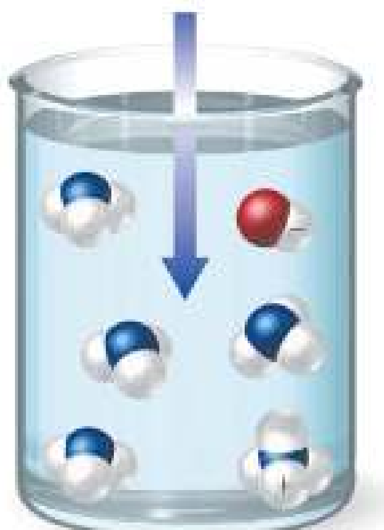
$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

قاعدة 1	حامض 2	حامض قرين 1	قاعدة قرينة 2

$$H-\ddot{N}(H)_2 + H:\ddot{O}(H): \rightleftharpoons [H-N(H)_2-H]^+ + :\ddot{O}(H):^-$$

انتقال H^+ انتقال H^+





تفكك الامونيا في محلولها المائي

وكما هو واضح ففي التفاعل العكسي، يسلك ايون NH_4^+ سلوك حامض قرين للامونيا بينما يسلك ايون OH^- سلوك قاعدة قرينة للماء.

يلاحظ مما تقدم أن الماء يسلك سلوك حامض (واهب للبروتون) في تفاعله مع NH_3 بينمايكون سلوكه قاعديا (مستقبل للبروتون) عند تفاعله مع HCl و HF، ولذلك فأن سلوك الماء كحامض أو كقاعدة يعتمد على الصنف الأخر الموجود في المحلول، ويمكن وصف ذلك بان للماء سلوكاً امفوتيرياً وسوف يوضح ذلك لاحقاً.

5-3-3 نظرية لويس للحامض والقاعدة

Lewis Theory

عام 1939 اقترح العالم لويس (Lewis) النظرية الأكثر شمولية من بين النظريات الأخرى لتعريف الحامض و القاعدة. فالقاعدة، حسب مفهوم لويس، هي أية مادة تستطيع أن تهب زوج من الالكترونات غير المتاصرة في تفاعلاتها الكيميائية ، أما الحامض فهو أي مادة تمتلك اوربيتالاً فارغاً ويمكنها تقبل الزوج الالكتروني من صنف اخر.

ولا تنص هذه النظرية على وجوب انتقال الزوج الالكتروني بشكل تام من ذرة إلىأخرى ولكن تفترض بدلا عن ذلك أن الزوج الالكتروني الذي تمتلكه ذرة واحدة يصبح مشتركا بين ذرتين، ولذلك تعرف عملية التعادل (تفاعل حامض مع قاعدة) على أنها عملية تكوين أصرة تناسقية، و يعتبر التفاعل بين ثلاثي كلوريد البورون مع الامونيا مثالاً نموذجيا للتفاعل بين حامض – قاعدة لويس.

$BCl_{3(g)} + NH_{3(g)} \longrightarrow Cl_3B : NH_3$

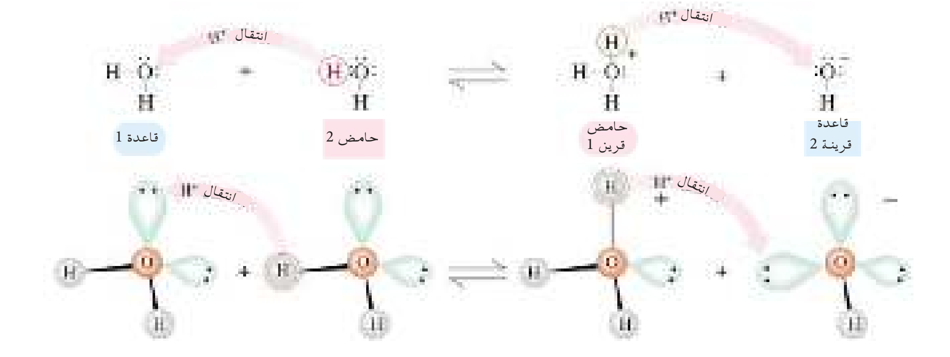
حامض　　قاعدة　　الناتج

تكوين اصرة

اصرة تساهمية تناسقية

التأين الذاتي للماء

أظهرت القياسات الدقيقة أن الماء النقي يتأين بشكل ضئيل جداليكون أعدادمتساوية من أيونات الهيدرونيوم و ايونات الهيدروكسيد حيث تهب جزيئة ماء واحدة بروتون إلى جزيئة ماء أخرى، ويمكن التعبير عن ذلك حسب مفهوم برونشتد :



أو حسب مفهوم لويس:

تكوين اصرة

قاعدة　　حامض

حيث يتضمن أنتقال البروتون إلى القاعدة تكوين أصرة تناسقية. ويتضح من ذلك أنه في عملية التأين الذاتي تسلك إحدى جزيئات الماء سلوك حامض وتسلك جزيئة أخرى سلوك قاعدة ولذلك يقال أن سلوك الماء هو سلوك امفوتيري .

4-5 المواد الامفوتيرية

كما سبق وأن عرفنا أنه يمكن لمادة معينة أن تسلك سلوك حامض أو سلوك قاعدة اعتمادا على الوسط الذي هي فيه، والامفوتيرية هو المصطلح العام الذي يصف قابلية المادة للتفاعل إما كحامض أو كقاعدة. فالسلوك الامفوتيري يصف الحالة التي بها يكون للمادة صفة الامفوتيرية باكتسابها أو فقدانها بروتون (H^+). لعدد من هيدروكسيدات الفلزات شحيحة الذوبان في الماء صفة امفوتيرية حيث أنها تتفاعل مع الحوامض لتكون أملاح ذائبة في الماء ولكن في نفس الوقت يمكنها أن تذوب من خلال تفاعلها مع زيادة من قاعدة قوية. فعلى سبيل المثال، يعتبر هيدروكسيد الألمنيوم مثالا أنموذجيا لهيدروكسيد فلزي امفوتيري حيث أنه يسلك سلوكا قاعديا بتفاعله مع حامض النتريك لتكوين ملح كما في المعادلة الاتية:

$$Al(OH)_{3\,(s)} + 3HNO_{3\,(aq)} \longrightarrow Al(NO_3)_{3\,(aq)} + 3H_2O$$

أما عند إضافة زيادة من محلول لأي قاعدة قوية (مثل NaOH) إلى مسحوق هيدروكسيد الالمنيوم الصلب، فعند ذاك يسلك $Al(OH)_3$ سلوكاً حامضياً ويبدأ بالذوبان مكونا الومينات الصوديوم الذائبة كما في المعادلة الاتية:

$$Al(OH)_{3\,(s)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$$

وهناك عددا أخر من هيدروكسيدات الفلزات التي لها نفس السلوك كما مبين في الجدول (5-2).

الجدول (5-2) بعض الهيدروكسيدات الامفوتيرية.

الايون الفلزي أو شبه الفلزي		الهيدروكسيد الامفوتيري غير الذائب	الايون المعقد المتكون مع زيادة من قاعدة قوية
ايون البريليوم	Be^{2+}	$Be(OH)_2$	$[Be(OH)_4]^{2-}$
ايون الالمنيوم	Al^{3+}	$Al(OH)_3$	$[Al(OH)_4]^-$
ايون الكروم	Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	$[Cr(OH)_4]^-$
ايون الخارصين	Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	$[Zn(OH)_4]^{-2}$
ايون القصدير (II)	Sn^{2+}	$Sn(OH)_2$	$[Sn(OH)_3]^-$
ايون القصدير (IV)	Sn^{4+}	$Sn(OH)_4$	$[Sn(OH)_6]^{2-}$
ايون الرصاص	Pb^{2+}	$Pb(OH)_2$	$[Pb(OH)_4]^{2-}$
ايون الزرنيخ (III)	As^{3+}	$As(OH)_3$	$[As(OH)_4]^-$
ايون الانتيمون (III)	Sb^{3+}	$Sb(OH)_3$	$[Sb(OH)_4]^-$
ايون السليكون	Si^{4+}	$Si(OH)_4$	SiO_4^{4-} و SiO_3^{2-}
ايون الكوبلت	Co^{2+}	$Co(OH)_2$	$[Co(OH)_4]^{2-}$
ايون النحاس	Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$

5-5 تفاعلات الحوامض والقواعد في المحاليل المائية

يدعى التفاعل بين حامض مع قاعدة والذي ينتج عنه ملح وماء بتفاعل التعادل، ومعظم الأملاح هي مركبات أيونية ويبين الجدول (5-3) الحوامض والقواعد القوية الشائعة.

الجدول (5-3) الحوامض والقواعد القوية الشائعة

الحوامض	القواعد
حامض الهيدروكلوريك HCl	هيدروكسيد الليثيوم LiOH
حامض الهيدروبروميك HBr	هيدروكسيد الصوديوم NaOH
حامض الهيدرويوديك HI	هيدروكسيد البوتاسيوم KOH
حامض البيركلوريك $HClO_4$	هيدروكسيد الربيديوم RbOH
حامض الكلوريك $HClO_3$	هيدروكسيد السيزيوم CsOH
حامض النتريك HNO_3	هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$
حامض الكبريتيك H_2SO_4	هيدروكسيد السترونتيوم $Sr(OH)_2$
حامض الكروميك $H_2Cr_2O_7$	هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$

وعند تفاعل أي حامض مع قاعدة بشكل كمي متكافئ (Stoichiometric) فسوف ينتج عن ذلك ملح عادي (متكافئ)، بمعنى انه لا يحوي ذرات هيدروجين أو مجاميع هيدروكسيد قابلة للتأين. فعلى سبيل المثال تُنتج عملية التعادل التامة لحامض الفوسفوريك (H_3PO_4) مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ملح عادي هو فوسفات الصوديوم (Na_3PO_4) حسب المعادلة الاتية:

$$H_3PO_{4\,(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_3PO_{4\,(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

أما إذا أضيفت كمية من القاعدة اقل من الكمية المكافئة واللازمة لمعادلة الحامض بشكل تام، فسوف ينتج عن ذلك أملاحاً حامضية بسبب قابلية هذه الأملاح على التفاعل مع القاعدة، وكما هو مبين في المعادلتين الاتيتين:

$$H_3PO_{4\,(aq)} + NaOH_{(aq)} \longrightarrow NaH_2PO_{4\,(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$H_3PO_{4\,(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2HPO_{4\,(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

وهناك امثلة كثيرة لهذا النوع من الأملاح منها كاربونات الصوديوم الهيدروجينية (الحامضية) والتي تسمى أيضا بيكاربونات الصوديوم $(NaHCO_3)$.

وعند تفاعل قاعدة متعددة الهيدروكسد (قاعدة تحوي على أكثر من مجموعة هيدروكسيد واحدة في صيغتها الكيميائية) مع كمية مكافئة لها من الحامض يتكون ملح عادي كما موضح في المعادلة الاتية:

$$Al(OH)_{3\,(s)} + 3HCl_{(aq)} \longrightarrow AlCl_{3\,(aq)} + 3H_2O_{(l)}$$

أما عند تفاعل هذا النوع من القواعد مع كمية من الحامض اقل من تلك اللأزمة لمكافئتها، فعند ذاك تتكون أملاح قاعدية (بمعنى أملاح تحوي مجاميع OH^- غير متفاعلة) كما هو موضح في المعادلتين الاتيتين:

$$Al(OH)_{3\,(s)} + HCl_{(aq)} \longrightarrow Al(OH)_2Cl_{\,(s)} + H_2O_{(l)}$$

$$Al(OH)_{3\,(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow Al(OH)Cl_{2\,(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

ويجب ملاحظة أنه ليس من الضروري أن تكون للأملاح القاعدية صفة قاعدية، ولكنها تستطيع أن تتفاعل وتعادل الحوامض كما هو موضح في المعادلة الاتية:

$$Al(OH)_2Cl + 2HCl \longrightarrow AlCl_3 + 2H_2O$$

6-5 أنواع الأملاح

كما تعلمنا سابقا،عند تعادل محلول لحامض بشكل دقيق وتام مع قاعدة فأن المحلول الناتج عن ذلك هو لملح مشتق عن زوج الحامض-القاعدة، وأن مثل هذه الحالة غالبا ما تحصل في التفاعلات الكيميائية المستعملة في عمليات التحليل الكيميائي والتي يكون من الضروري فيها حساب الدالة الحامضية (pH) أوبمعنى أخرتركيز ايون الهيدروجين في المحلول، أن الأملاح هي الكتروليتات قويةو لذلك فالملح سوف يتفكك بشكل تام في المحلول .

فإذا كان الحامض والقاعدة قويين تبقى قيمة الدالة الحامضية لمحلول الملح المائي ثابتة لا تتغير. أما إذا كأن احد الزوجين أو كليهما (الحامض و القاعدة المكونين للملح) ضعيف فعند ذاك تصبح مسالة حساب الدالة الحامضية للمحلول أكثر تعقيدا، ولذلك يكون من الملائم أن تعالج هذه المسالة بتقسيم الأملاح إلى أربعةأقسام رئيسية هي:

5-6-1 أملاح مشتقة من تفاعلات لحوامض قوية مع قواعد قوية

مثال تفاعل حامض الهيدرو كلوريك HCl مع هيدروكسيد الصوديوم NaOH

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

أن ذوبان هذه المجموعة من الأملاح لا يؤثر على عملية الاتزان بين ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد في الماء:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

لذلك يبقى المحلول متعادلاً.

5-6-2 أملاح مشتقة من حوامض ضعيفة (HA) وقواعد قوية (MOH)

يتفاعل الحامض الضعيف HA مع القاعدة القوية MOH حسب الاتي:

$$HA + MOH \longrightarrow MA + H_2O$$

يتفكك الملح (MA) من هذا النوع بشكل تام في محلوله المائي:

$$MA \longrightarrow M^+ + A^-$$

وكما هو معلوم، يحتوي المحلول المائي أيضا على كميات صغيرة جدا من ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيد الناتجة من تفكك جزيئات الماء. ولكون الحامض HA هو حامض ضعيف فأنه يتأين جزئياً، ولذلك فأن كمية ايونات A^- التي يمكنها أن تتواجد في المحلول مع ايونات H^+ تكون قليلة أيضا، وللمحافظة على حالة الاتزان في المحلول قائمة، تتحد ايونات A^- مع ايونات H^+ لتكوين الحامض الضعيف HA .

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$$

والمصدر الوحيد لايونات الهيدروجين في المحلول هو من تفكك مزيدا من جزيئات الماء. أن استمرار تفكك جزيئات الماء سوف تنتج كميات من ايون الهيدروكسيد وايون الهيدروجين والذي يستهلك من المحلول لتكوين الحامض الضعيف HA، وأن كل ذلك يؤدي في النهاية إلى زيادة تركيز ايونات الهيدروكسيد في المحلول على حساب تركيز ايونات الهيدروجين ويصبح المحلول بذلك قاعديا. تدعى هذه الحالة والتي بها يحدث تفاعل بين ايون (أو ايونات) الملح مع ايونات الماء بعملية التحلل المائي. ويمكن التعبير عن عملية التحلل المائي لملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية بالمعادلة التالية:

$$MA + H_2O \rightleftharpoons HA + MOH$$

وتعتمد صفة المحلول على القوة النسبية للحامض و القاعدة الناتجة من عملية التحلل المائي، ومن الأمثلة لهذا النوع من الأملاح هي خلات الصوديوم (CH_3COONa) و فورمات البوتاسيوم ($HCOOK$).

5-6-3 أملاح مشتقة من حوامض قوية (HA) و قواعد ضعيفة (B)

يتكون هذا النوع من الاملاح حسب المعادلة الاتية:

$$HA + B \longrightarrow (BH)A$$

وهذا الملح يتأين بشكل تام في المحلول المائي:

$$(BH)A \longrightarrow BH^+ + A^-$$

في المحلول المائي للملح (BH) A، ينخفض تركيز ايون BH^+ (المتكون من التفكك التام للملح) نتيجة لاتحاده مع ايون الهيدروكسيد (الناتج من تفكك جزيئات الماء) لتكوين القاعدة الضعيفة B و الوصول إلى حالة الاتزان، كما في المعادلة الاتية:

$$BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H_2O$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

ولذلك سوف يزداد تركيز ايون الهيدروجين في المحلول على حساب ايون الهيدروكسيد (المستهلك لتكوين القاعدة الضعيفة) ويصبح المحلول حامضيا.

ومن الأمثلة لهذا النوع من الأملاح هي ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl و ملح كبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$.

5-6-4 أملاح مشتقة من حوامض ضعيفة (HA) و قواعد ضعيفة (B)

في المحلول المائي لهذا النوع من الأملاح، يحدث التفاعلان التاليان بشكل آني :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

وتعتمد صفة المحلول الحامضية أو القاعدية بشكل أساسي في هذه الحالة على قوة الحامض والقاعدة النسبية (أيهما أقوى من الثاني).

فإذا كانا بنفس القوة (ثابت تفكك الحامض = ثابت تفكك القاعدة) يكون المحلول المائي للملح عند ذاك متعادل، أماإذا كان ثابت تفكك الحامض اكبر من ثابت تفكك القاعدة يكون المحلول المائي للملح الناتج منهما حامضي والعكس صحيح.

معلومة

ثابت التفكك للحامض والقاعدة الضعيفين يعني (قابلية تفكك الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة لانتاج ايوناتهما في المحلول).

5-7 دلائل الحوامض والقواعد

دلائل الحوامض والقواعد هي عبارة عن صبغات عضوية (مركبات عضوية)، يعتمد لونها على تركيز ايونات H_3O^+ في المحلول، و بوساطة لونها تظهر الدلائل مقدار حموضة أو قاعدية المحلول [الشكل (5-1)]. إن أول الدلائل المستخدمة لهذا الغرض كانت صبغات نباتية مثل صبغة زهرة الشمس (اللتموس)، ولكن اغلب الدلائل المستخدمة ألان هي مواد مصنعة مختبريا، ومعظم الدلائل الخاصة بتفاعلات حامض-قاعدة هي حوامض عضوية ضعيفة (يرمز لها HIn) يكون لصيغتها غير المتفككة HIn لون يختلف عن صيغتها المتفككة In^- . فعلى سبيل المثال فلصبغة دليل البروموفينول الأزرق (عبارة عن حامض عضوي ضعيف جدا) غير المتفككة لون اصفر، أما صيغته المتفككة فلونها ازرق كما هو مبين في المعادلة التالية لدليل HIn :

$$\underset{\text{اللون 1 اصفر}}{HIn} + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underset{\text{اللون 2 ازرق}}{In^-}$$

ويتحدد لون المحلول من خلال نسبة وجود كميات كلا الصنفين المتفكك In^- وغير المتفكك HIn الموجودة فيه.

وهناك نوع من الدلائل المستعملة في تفاعلات التعادل تدعى الدلائل العامة أوالشاملة (مكونة من مزيج لعدد من دلائل حامض-قاعدة) تظهر تدرج في اللون لمدى واسع من الدالة الحامضية.

أ

ب

ج

الشكل 5-1

ألوان محاليل ثلاثة من الدلائل الشائعة عند قيم للدالة الحامضية للمحلول (pH)تتراوح بين11-3 (أ) المثيل الأحمر، (ب) البروموثايمول الأزرق، (ج) الفينولفثالين.

5-8 محاليل الحوامض والقواعد

تعتبر المحاليل المائيةللحوامض والقواعد من أهمّ المحاليل لكونها محاليل ذات أهميّةحيويةبالغة،فالتفاعلات الحيويةالّتي تحدث داخل أجسامنا تتمّ في وسط مائي حامضي أو قاعدي،وأيّ اختلاف ولو كان بسيطاً في تركيزهذه المحاليل قد يحدث تغييراً في هذه التفاعلات وقد ينتج عنه إختلالاً في وظائف الأعضاء.

تحضر محاليل الحوامض والقواعد في المختبر بتراكيز مختلفة على وفق ما سبق وان تعلمناه عن تحضير المحاليل سابقا. فعلى سبيل المثال، يمكن تحضير محلول لحامض الهيدروكلوريك (HCl) بإذابة غاز كلوريد الهيدروجين HCl في الماء، ويمكن أيضا تحضير محاليل لهيدروكسيد الصوديوم بإذابة مادة NaOH الصلبة في الماءوتجرى عملية التحضير في كل مرة باذابة كمية معلومة (كتلة او عدد مولات) من المادة المذابة، و بشكل دقيق، في كمية محددة (كتلة اوحجم) من المذيب وفقا لحسابات تجرى لهذا الغرض.

مثال 5 - 1 :

احسب مولارية محلول يحوي على 3.65 g من HCl في 2 L من المحلول(الكتلة المولية 36.5 g/mol).

الحـــــل :

بالرجوع الى قانون المولارية

$$M = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)}$$

نحسب عدد مولات HCl من العلاقة الاتية:

$$n_{HCl} = \frac{m\ (g)}{M\ (g/mol)} = \frac{3.65\ (g)}{36.5\ (g/mol)} = 0.1\ mol$$

ولهذا تكون المولارية مساويةً الى:

$$M = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.1\ (mol)}{2.0\ (L)} = 0.05\ mole/L = 0.05\ M$$

مثال 5 - 2 :

احسب كتلة $Ba(OH)_2$(الكتلة المولية = 171 g/mol)اللازمة لتحضير 2.5 L من محلول هيدروكسيد الباريوم بتركيز 0.06 M.

الحـــــل :

بالاعتماد على قانون المولارية:

$$M\ (mol/L) = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)}$$

ومن تعريف عدد المولات:

$$n_{HCl} = \frac{m\ (g)}{M\ (g/mol)}$$

وبدمج العلاقتين اعلاه نحصل على:

$$M\ (mol/L) = \frac{\frac{m\ (g)}{M\ (g/mol)}}{V\ (L)}$$

ومنه نحصل على كتلة $Ba(OH)_2$

$$m(g) = M(mol/L) \times V(L) \times M\ (g/mol)$$

$$m(g) = 0.06\ (mol/L) \times 2.5(L) \times 171.3(g/mol)$$

$$m(g) = 25.695\ g$$

تمرين 5-1

احسب مولارية محلول حامض الكبريتيك في لتر منه (الكتلة المولية = 98 g/mol)المركز إذا علمت أن النسبة المئوية الكتلية للحامض في المحلول هي 96.4% وأن كتلة المحلول تساوي 1.96 kg/L.



9-5 التسحيح Titration

عادة ما يستفاد من تفاعلات التعادل (حامض – قاعدة) مختبريا، في قياس الحجم اللازم من محلول (معلوم التركيز) للتفاعل مع حجم معين من محلول أخر ذو تركيز مجهول ومن ثم يستعمل الحجم المقاس في حساب تركيز المحلول الأول، وتدعى هذه العملية بالتسحيح. فعملية التسحيح هي تلك العملية التي يتم فيها إضافة محلول إحدى المادتين المتفاعلتين، بشكل تدريجي من اداة زجاجية اسطوانية الشكل مدرجة بشكل يمكن من قياس حجم المحلول بدقة تدعى السحاحة (burette)، إلى محلول المادة المتفاعلة الأخرى الموجود عادة في دورق مخروطي (conical flask) يسمى دورق ايرلنماير(Erlenmeyer flask)، لحين اكتمال التفاعل بين المادتين ومن ثم يتم قياس حجم المحلول اللازم إضافته لإكمال التفاعل. ولتحديد النقطة التي يتم فيها إيقاف عملية التسحيح (النقطة التي ينتهي فيها التفاعل بين الحامض والقاعدة) وتسمى بنقطة الانتهاء (End point) او نقطة التكافؤ الفعلية حيث يتم اضافة مادة يتغير لونها عند هذه النقطة تسمى الدليل (Indicator). فعلى سبيل المثال، يمكن تسحيح محلول لحامض ذي تركيز مجهول الموجود في دورق مخروطي، وذلك بالإضافة التدريجية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي (ذو تركيز معلوم) من السحاحة [الشكل (5-2)] وبأستخدام دليل الفينو لفثالين.



الشكل 5-2

عملية تسحيح محلول لحامض مجهول التركيز مقابل محلول قياسي لقاعدة، حيث يتم تحديد نقطة نهاية التفاعل عند تغير لون الدليل المضاف إلى المحلول المسحح.

مثال 5 - 3 :

ما هو التركيز المولاري لمحلول حامض الهيدروكلوريك إذا علمت أن 36.5 mL منه كان لازما للتفاعل مع 43.2 mL من 0.236 M من محلول هيدروكسيد الصوديوم؟

الحـــل :

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

يتضح من معادلة التفاعل أن مول واحد من الحامض يكافئ مول واحد من القاعدة، أو مللي مول واحد من الحامض يكافئ مللي مول واحد من القاعدة، لذلك تحسب عدد مللي مولات هيدروكسيد الصوديوم المشتركة في التفاعل أولا والتي سوف تساوي عدد مللي مولات حامض الهيدروكلوريك. ثم بعد ذلك يمكن حساب التركيز المولاري لحامض الهيدروكلوريك لأن حجم محلول الحامض معلوم.

المعلومات

$V_{HCl} = 36.5\ mL$

$M_{HCl} = ?$

$V_{NaOH} = 43.2\ mL$

$M_{NaOH} = 0.236\ M$

بأستخدام قانون التخفيف للمحلول

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$M_{HCl} \times 36.5\ mL = 0.236\ M \times 43.2\ mL$$

$$M_{HCl} = \frac{0.236\ M \times 43.2\ mL}{36.5\ mL} = 0.278\ M$$

1-5 كيف عرف ارينيوس الحامض والقاعدة وعملية التعادل؟ وضح ذلك بالأمثلة.

2-5 مستعينا بنظرية برونشتد ولوري وضح المقصود بكل مما يأتي مع الأمثلة:

أ - حامض

ب - قاعدة قرينة

ج - قاعدة

د - حامض قرين

هـ - زوج لحامض-قاعدة قرينة.

3-5 ميز بين الحوامض و القواعد في كل مما يأتي مستعينا بنظرية لويس، مبينا الذرة الواهبة والذرة المستقبلة للمزدوج الالكتروني:

$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

4-5 ما المقصود بالملح الحامضي؟ اكتب معادلات كيميائية موزونة تبين فيها كيفية الحصول على الأملاح الحامضية التالية من الحوامض و القواعد المناسبة:

أ - $NaHSO_3$

ب - $KHCO_3$

ج - NaH_2PO_4

د - $NaHS$

5-5 علل ما يأتي:

أ - محاليل الأملاح المشتقة من الحوامض القوية والقواعد القوية تكون متعادلة.

ب - محاليل الأملاح المشتقة من الحوامض القوية والقواعد الضعيفة تكون حامضية.

ج - محاليل الأملاح المشتقة من الحوامض الضعيفة والقواعد القوية تكون قاعدية.

6-5 احسب مولارية محلول حامض النتريك إذا علمت أن 35.7 mL منه يعادل، في عملية التسحيح، 0.302 g من Na_2CO_3 .

7-5 كم هو حجم حامض HCl المركز (النسبة المئوية الكتلية له = 36% وكثافته = 1.18 g/mL) اللازم لتحضير 500 mL من محلول مخفف للحامض نفسه بتركيز 2 M؟

8-5 احسب كتلة HNO_3 التي تحتويها 5 mL من محلول الحامض المركز(النسبة المئوية الكتلية له = 69.8 % و كثافته = 1.42 g/mL).

9-5 ما كمية ملح كبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$ (الكتلة المولية = 132.8 g/mol) اللازمة لتحضير 400 mL من محلول بتركيز 0.25 M ؟

10-5 كم هو حجم حامض الكبريتيك المركز (النسبة المئوية الكتلية له =98% و كثافته = 1.84 g/mL) اللازم لتحضير 100 mL من محلول الحامض المخفف (النسبة المئوية الكتلية له = 20% و كثافته = 1.14 g/mL)؟

11-5 ضع علامة (✓) أمام العبارة الصحيحة و علامة (×) أمام العبارة غير الصحيحة فيما يلي:

1. جميع حوامض و قواعد برونشتد- لوري تعتبر حوامض و قواعد أرينيوس .

2. تتفاعل الأمونيا مع الماء كقاعدة برونشتد .

3. يعتبر كلويد الالمنيوم $(AlCl_3)$ من حوامض لويس.

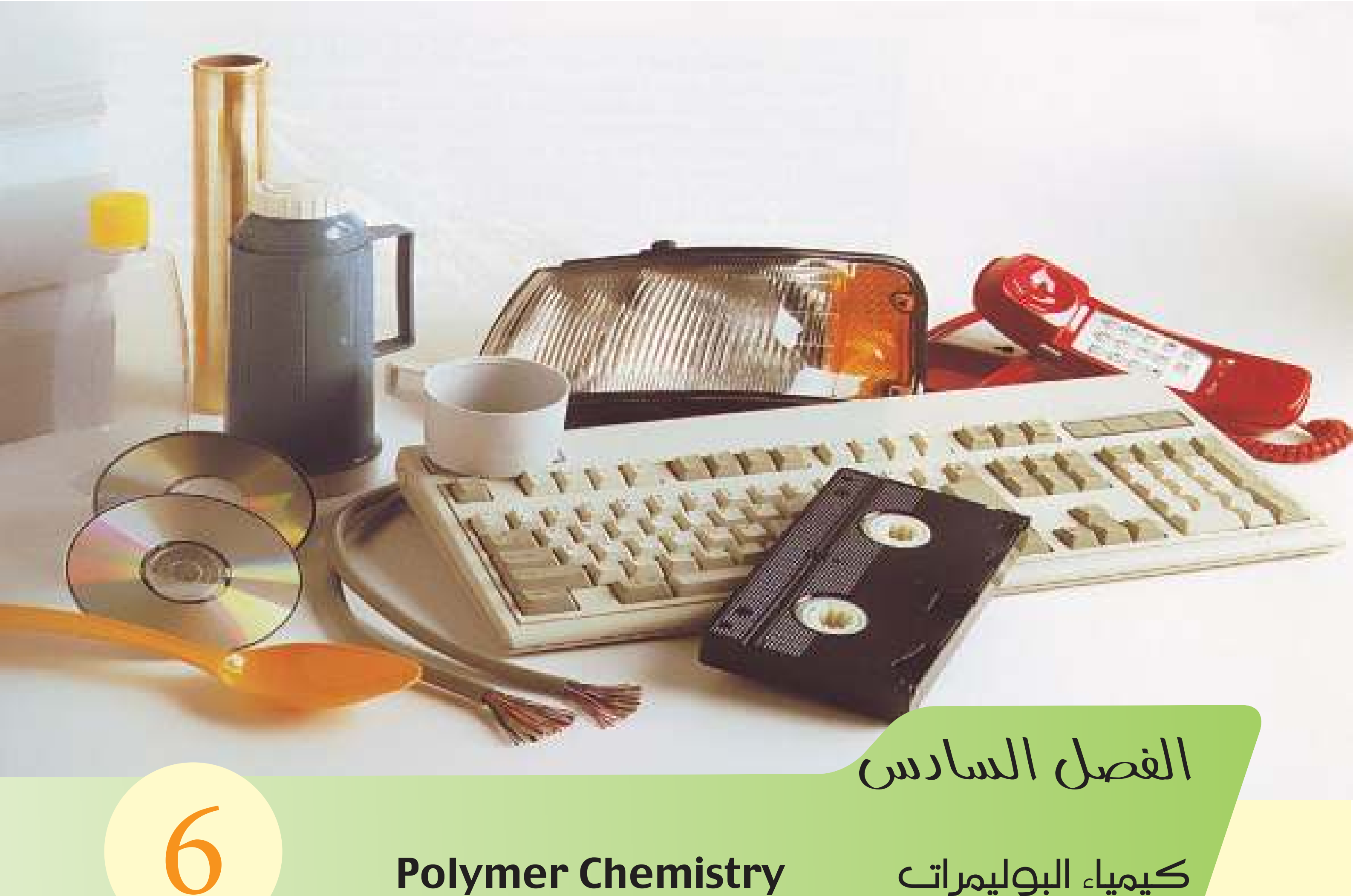
4. تسلك القاعدة القرينة للحامض القوي سلوك قاعدة قوية.

5. يعتبر ثلاثي فلوريد البورون حامض لويس.

6. اي من العبارات التالية المتعلقة بنظرية ارينيوس صحيحة؟

7. يتضمن تفاعل حامض-قاعدة حسب نظرية برونشتد - لوري انتقال بروتونات.

8. احدى المتطلبات الضرورية لقاعدة برونشتد لوري وجود ايون الهيدروكسيد في صيغتها الكيميائية.



الفصل السادس

6

كيمياء البوليمرات Polymer Chemistry

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :-

- يتعرف على الجزيئات العملاقة (البوليمرات) كجزيئات كبيرة تبنى من وحدات صغيرة تسمى مونمرات.
- يفهم عملية بلمرة المونمرات لتكوين البوليمرات.
- يتعرف على بعض انواع البوليمرات الطبيعية والمصنعة.
- يفسر اثر اختلاف البناء التركيبي العام للبوليمرات على خصائصها.
- يحدد نوعي البوليمرات (بوليمرات الاضافة وبوليمرات التكاثف) وكيفية تحضيرها مختبرياً.
- يصف تكوين البوليمرات بطريقة البلمرة بالاضافةوطريقة البلمرة بالتكاثف.
- يتعرف على المطاط (كنوع من البوليمرات) ويميز بين المطاط الطبيعي والمصنع.
- يعرف بعض الاستخدامات الشائعة للبوليمرات الصناعية مثل البلاستيك (اللدائن) والالياف المصنعة.

6 - 1 البوليمرات (اللدائن)

البلاستيكات والالياف الصناعية والمطاط والسيليلوز والبروتينات والملابس التي نرتديها جميع هذه المواد هي بوليمرات والنشا والدهنيات هي امثلة اخرى على البوليمرات.

تتكون كلمة بوليمر (polymer) من مقطعين ، بولي (poly) كلمة اغريقية تعني متعدد وكلمة مير (mer) تعني جزيء ، وهكذا فالبوليمر تعني متعدد الجزيئات . والبوليمرات جزيئات عملاقة مؤلفة من عدد كبير من الجزيئات الصغيرة تسمى مونمرات (monomers) ارتبطت ببعضها باواصر على الاغلب تساهمية على شكل سلاسل طويلة من خلال تفاعلات كيميائية عضوية. ويحتوي الواحد من البوليمرات على ما يقارب من 1000 الى 200000 ذرة معظمها كاربون وهيدروجين.

اما المونمرات فهي جزيئات صغيرة قد تكون مركبات عضوية او غير عضوية تتحد مع بعضها بتفاعل كيميائي لتكون سلاسل عملاقة هي البوليمر الذي يتكون من وحدات هذه الجزيئات مكررة تسمى بالوحدة المكررة، وتسمى عملية تفاعل هذه المونمرات لتكوين البوليمرات بعملية البلمرة (Polymerization). اذن البلمرة هي عملية ربط الجزيئات الصغيرة والمسماة مونمرات معاً لتكوين جزيئات عملاقة تسمى بوليمرات. فاذا رمزنا للمونمر بالحرف M ولعدد المونمرات n (تتراوح قيم n ما بين 5 و 50000) ، فيمكن تمثيل عملية البلمرة لتكوين البوليمر $(M)_n$ بالمعادلة الاتية :

$$nM \xrightarrow{\text{عملية البلمرة}} -\!\!\left[\!-M-\!\right]\!_n$$

مونمر بعدد n ⟵ بوليمر بعدد n وحدة مكررة

6 - 2 انواع البوليمرات

لقد صنفت البوليمرات مبدئياً الى نوعين هما :

6–2–1 البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

وهي الموجودة في الطبيعة كالنشأ والسليلوز والبروتينات والمطاط الطبيعي.

6–2–2 البوليمرات المصنعة Synthetic Polymers

والتي تم تحضيرها مختبرياً او صناعياً بوساطة الانسان كالبولي اثيلين والبولي امايد (النايلون) والبولي كلوريد الفاينيل وغيرها من الاف البوليمرات المعروفة في وقتنا الحاضر.

وقد تصنف البوليمرات بحسب تأثير درجة الحرارة عليها الى:

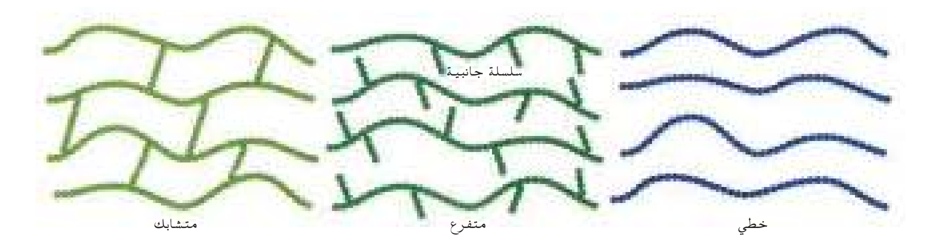
أ - بوليمرات مطاوعة للحرارة Thermoplastic polymers

يتلين هذا النوع من البوليمرات عند تسخينها حيث يمكن اعادة تشكيلها عدة مرات ثم تتصلب عند انخفاض درجة حرارتها وهذه البوليمرات يطلق عليها اسم البلاستيكات. ومن اشهر الامثلة عليها: البولي اثيلين و البولي بروبلين وبولي كلوريد الفاينيل و البولي ستايرين .

ب - بوليمرات غير مطاوعة للحرارة Thermosetting polymers

لا تتلين عند تسخينها، بل تحافظ على شكلها الاصلي. ومن اشهر الامثلة عليها الميلامين، والمطاط المصنع.

وقد تصنف البوليمرات ايضا بحسب تركيبها البنائي وتاثير التسخين عليها فتكون اما خطية (Linear) او متفرعة (Branched) او متشابكة (Cross - linked) كما مبين في الشكل (6 - 1). فعند تسخين البوليمر الخطي تكون الجزيئات حرة الحركة فتنزلق بسهولة اماماً وخلفاً بعضها فوق بعض اذ انها تكون غير ثابتة حرارياً. اما تسخين البوليمر المتفرع فتحتوي جزيئآته على سلاسل جانبية تمنع الجزيئات من الانزلاق بعضها فوق بعض بسهولة ولكن يرجح انها لا تزال غير ثابتة حرارياً. اما البوليمر المتشابك فتكون فيه الجزيئات المتجاورة مترابطة فيما بينها فلا تتمكن من الانزلاق بعضها فوق بعض عند التسخين فتبقى في هذه الحالة محافظة على شكلها فتكون ثابتة حرارياً.



الشكل 6 - 1

انواع البوليمرات حسب تركيبها البنائي

6 - 3 البوليمرات المصنعة

يمكن الحصول على البوليمرات المصنعة (والتي هي من صنع الانسان) بنوعين من البلمرة وهي:

6-3-1 البلمرة بالاضافة Addition Polymerisation

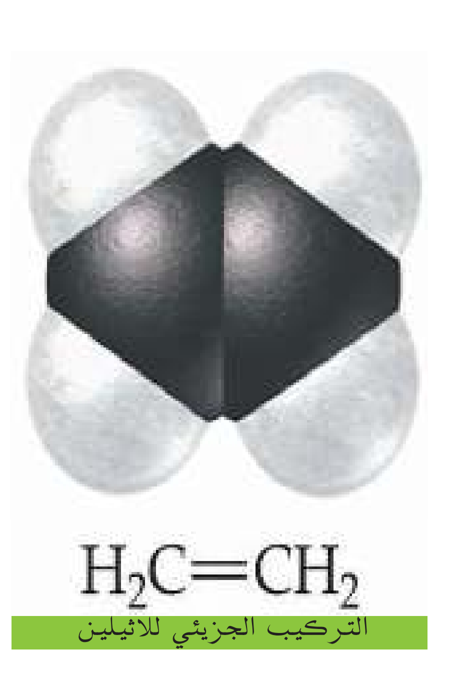
تفاعل كيميائي يتم فيه اضافة عدد كبير جداً من جزيئات صغيرة غير مشبعة (مونمر يحوي اصرة مزدوجة) لتكون جزيء واحد عملاق، وهو البوليمر بدون اي ناتج عرضي (تلك البوليمرات قد تصنع من نوع واحد من المونمر). ومن امثلة بوليمرات الاضافة هي البولي اثيلين (PE) والبولي كلوريد الفاينيل (PVC) والبولي ستايرين (PS) والبولي بروبلين (PP)، وسنتطرق لطرق تحضيرها وتراكيبها ادناه بشكل مختصر.

1 . البولي اثيلين (PE) polyethylene

يحضر البولي اثيلين من اضافة جزيئات الاثيلين ($CH_2 = CH_2$) لبعضها لتكون جزيء البولي اثيلين. كما موضح في المعادلة الاتية :

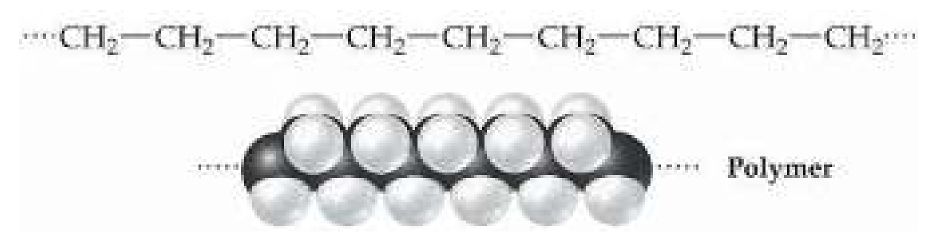
$$n\left(\begin{matrix} H & & H \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix}\right) \xrightarrow[\text{حرارة}]{\text{عوامل مساعدة}} \left(\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ C - & C \\ | & | \\ H & H \end{matrix}\right)_n$$

اثيلين   بولي اثيلين

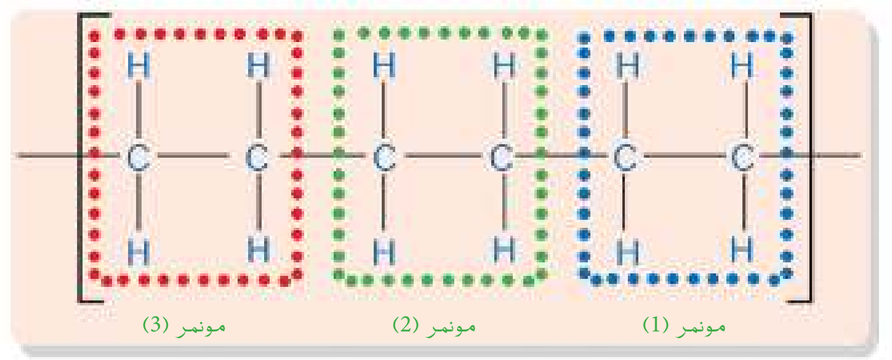


التركيب الجزيئي للاثيلين

يمثل الحرف (n) عدد جزيئات الاثيلين المتبلمرة والتي قد يكون عدد وحداتها المكررة بما يقارب 50000 او اكثر. ان تفاعل الاضافة يتكرر مرات كثيرة لتكوين بوليمر طوله n من المونمرات (سلسلة جزيئية طويلة جداً) ويمكن لهذا التفاعل ان يتكرر مئات بل الاف المرات وتسمى وحدة الاثيلين في السلسلة البوليمرية بالوحدة المكررة حيث تنكسر احدى الاصرتين بين ذرتي الكاربون في جزيئة الاثيلين (الاصرة باي π) وترتبط كل ذرة منهما بذرة كاربون من جزيئة اخرى وتتكرر هذه العملية حتى تترابط الالاف من جزيئات الاثيلين مكونة البولي اثيلين وكما يأتي:



ويمكن كتابة هذه المعادلة بصورة مختصرة كما في المعادلة السابقة والشكل (6-2) يبين طريقة معرفة عدد الوحدات المكونة لجزيء البوليمر (بولي اثيلين)، المتكون من ثلاث وحدات مكررة.



الشكل 6-2

عدد الوحدات المكونة لجزيء البوليمر (بولي اثيلين)

اشكال البولي اثيلين

يحضر البولي اثيلين باشكال متعددة عادة حسب شروط تفاعل البلمرة. فنلاحظ هناك ثلاث اشكال للبولي اثيلين بحسب درجة الحرارة والضغط والعوامل المساعدة المستخدمة في التحضير:

أ - بولي اثيلين عالي الكثافة High-Density polyehtylene (HDPE)

يتكون عندما يسخن الاثيلين الى 100°C في مذيب هيدروكاربوني وعند ضغط جوي عادي فيتكون بوليمر خطي ذو كثافة عالية. لان الجزيئات الخطية متراصة بشكل متقارب جداً فيكون حجمها صغيراً مما يجعل كثافتها عالية لذلك يبقى البوليمر قوياً وصلباً فتصنع منه الاوعية البلاستيكية كعبوات الحليب والعصائر.

ب - بولي اثيلين منخفض الكثافة Low-Density polyethylene (LDPE)

يتكون عندما يسخن الاثيلين الى 200°C عند ضغوط عالية (تقريباً 1000 atm) مع قليل من الاوكسجين كبادئ للتفاعل فيتكون بوليمر متفرع اذ يحدث التفرع عند ازالة ذرات هيدروجين من الجزيئة واضافة جزيئات اثيلين بدلاً منها في هذه المواقع على عكس الجزيئات الخطية لان جزيئاتها لا تتمكن من التجمع متقاربة. لذلك تكون كثافة السلسلة المتفرعة اقل من كثافة السلسلة الخطية. فيكون البوليمر اقل صلابة من البولي اثيلين عالي الكثافة ولذلك يستخدم في صنع الاكياس البلاستيكية العادية.



هل تعلم

ان سلسلة البوليمر في الاشرطة اللاصقة هي بولي اثيلين منخفض الكثافة له قيمة n حوالي (10000) وحدة مونمر لكل سلسلة، وله متوسط كتلة مولية حوالي (300000).

ج - بولي اثيلين متشابك Cross-linked polyethylene (CPE)

يمكن الحصول على هذا النوع من البولي اثيلين عندما تزال ذرات الهيدرجين من جزيئآت البولي اثيلين، حيث يترابط جزيئان متجاوران من السلسلة ويكونان ارتباط متشابكا بين جزيئتين والمعروف عن النوع المتشابك انه اكثر صلابة وقوة من البولي اثيلين عالي الكثافة فتصنع منه الاشياء التي تتطلب صلابة شديدة. والشكل (3-6) يبين الاشكال المختلفة للبولي اثيلين مع استخداماتها المختلفة.



الشكل 3-6

خصائص الاشكال المختلفة للبولي اثيلين وبعض الاستخدامات المميزة لها.

ويوضح الشكل (6-4) بعض الاستخدامات المختلفة للبولي اثيلين.



الشكل 6-4

الاستخدامات المختلفة للبولي اثيلين

2 . البولي بروبلين polypropylene (PP)

يتكون من اتحاد عدد كبير من جزيئات البروبلين ($CH_2=CH-CH_3$) مع وجود عوامل مساعدة كما في المعادلة التالية التي تكتب بصورة مختصرة على النحو الاتي:

$$n\left(\overset{CH_3}{\underset{H}{}}\!C=C\!\overset{H}{\underset{H}{}}\right) \xrightarrow[\text{حرارة}]{\text{عوامل مساعدة}} \left(-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\right)_n$$

بروبلين   بولي بروبلين

ويمكن ان تتكرر هذه العملية حتى تترابط الالاف من جزيئات البروبلين مكونة البولي بروبلين وكما يأتي :

$$\overset{CH_3}{\underset{H}{}}\!C=C\!\overset{H}{\underset{H}{}} + \overset{CH_3}{\underset{H}{}}\!C=C\!\overset{H}{\underset{H}{}} + \overset{CH_3}{\underset{H}{}}\!C=C\!\overset{H}{\underset{H}{}} + \cdots \xrightarrow[\text{حرارة}]{\text{عوامل مساعدة}} \left(-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\right)$$

بروبلين   بروبلين   بروبلين   بولي بروبلين

ويمتاز البولي بروبلين بالصفات الاتية:

1 . سهولة تشكيله وصبه ومقاومته للحرارة والمواد الكيميائية.

2 . عدم قابليته للكسر

3 . شفاف وعديم الرائحة

4 . يستخدم في صناعة الادوات الطبية والالعاب والانابيب والشكل (6-5) يبين بعض الاستخدامات المختلفة للبولي بروبلين .

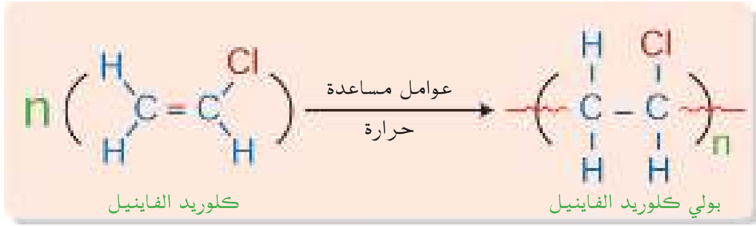
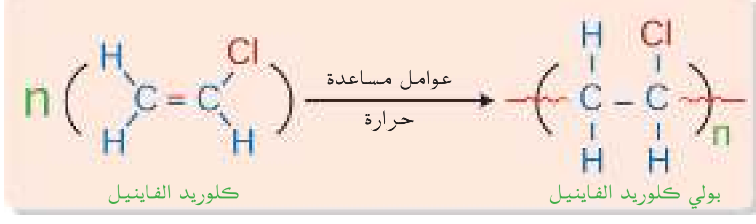


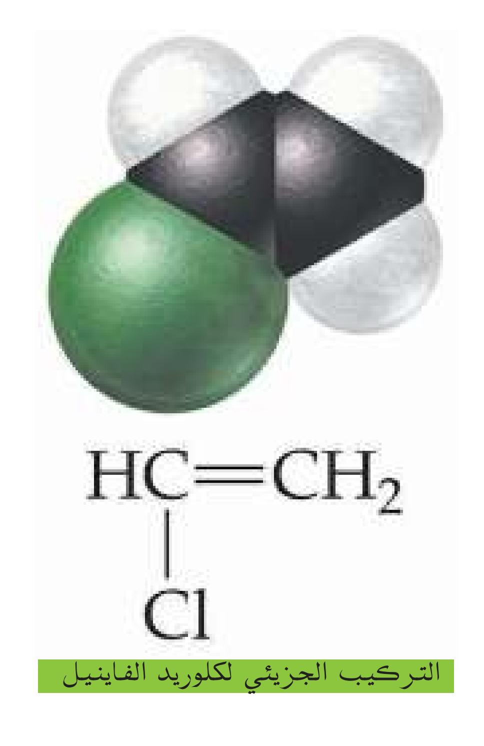
الشكل 6-5

بعض الاستخدامات المختلفة للبولي بروبلين

3 . بولي كلوريد الفاينيل poly(Vinyl Chloride) (PVC)

يتكون من ارتباط عدد كبير من جزيئات كلوريد الفاينيل ($CH_2 = CH- Cl$) مع وجود عوامل مساعدة مناسبة وحسب التفاعل المبسط الاتي:



التركيب الجزيئي لكلوريد الفاينيل

يمتاز بولي كلوريد الفاينيل بالصفات الاتية:

1 . اكثر متانة ومقاومة للحرارة والمواد الكيمائية من بولي الاثيلين والبروبلين.

2 . رخص ثمنه.

3 . يستخدم بدلاً من الانابيب المعدنية في صناعة انابيب المياه.

4 . مقاومة للماء وعازل لذلك يدخل في صناعة فرش السيارات والمعاطف المطرية والشكل (6-6) يبين بعض استخدامات بولي كلوريد الفاينيل.



الشكل 6-6

الاستخدامات المختلفة لبولي كلوريد الفاينيل

4 . البولي ستايرين polystyrene (PS)

يتكون البولي ستايرين من بلمرة احد الجزيئات الاروماتية (يسمى ستايرين) بوجود عوامل مساعدة مناسبة والصيغة البنائية للستايرين هي كالاتي:

$$H_2C=CH-C_6H_5$$

أو

ويبلمر الستايرين لتكوين البولي ستايرين حسب المعادلة الاتية:

$$n\ H_2C=CH-C_6H_5 \xrightarrow{\text{عامل مساعد}} \left[-CH_2-CH(C_6H_5)-\right]_n$$

والبولي ستايرين مادة صلبة بيضاء تتميز بسهولة تشكيلها ومقاومتها للاحماض والقلويات، وتستخدم في صناعة الاسفنج الصناعي (الفلين) والعوازل والانابيب وبعض الاواني المنزلية وحاويات الخضار. يوضح الشكل (6-7) بعض استخدامات البولي ستايرين.



الشكل 6-7

الاستخدامات المختلفة للبولي ستايرين

ويصنع الفلين من البولي ستايرين وهو عبارة عن كرات صغيرة كما مبين في الشكل (6-8) يختلف حجمها بحسب نوع الفلين وتوجد متراصة مع بعضها، ومادة الفلين لا تشتعل في الهواء الجوي، وعند تعريضها للهب في جو مشبع بالأوكسجين (30% على الأقل) فأنه يشتعل وبسبب هذه الخاصية أصبح الفلين يستخدم في صناعة المواد المقاومة للحرارة العالية لاحظ الشكل (6-9) مما جعل البولي ستايرين منافس الى الكثير من البوليمرات الاخرى المحضرة .



الشكل 6-8

الفلين (كرات صغيرة).



الشكل 6-9

مقاومة الفلين للحرارة في الجو الاعتيادي .

5 . بولي رباعي فلورو اثيلين (التفلون)poly(Tetrafloroethylene)(Teflon)

يحضر هذا البوليمر من المونمر رباعي فلورو اثيلين ($CF_2 = CF_2$) لاحظ الصيغة البنائية المجاورة للبوليمر. حيث تترابط جزيئات هذا المونمر على شكل سلسلة طويلة لتكوين مادة تعرف بالتفلون وتحتوي هذه المادة على رابطة كاربون فلور غير قابلة للتفاعل ومستقر عند درجة حرارة 325°C ويتصف بمعامل احتكاك منخفض جداً وهذا يعني ان المواد تنزلق بسهولة عن سطحه مما جعلت منه مادة مهمة في تصنيع اجزاء آلآلات المقاومة للحرارة بالاضافة الى استخدامه في تصنيع ادوات المطبخ التي لا يلتصق فيها الطعام (التيفال) لاحظ الشكل (6-10) .

F F
C = C
F F

الصيغة البنائية لرباعي فلورو اثيلين .

ويمتاز التفلون بالصفات الاتية:

1 . مقاومته الشديدة للحرارة والمواد الكيميائية .

2. اثبت من اي مادة مبلمرة سواء كانت طبيعية ام مصنعة.

3. لايحترق ولا يتأكل بفعل العوامل الجوية.

ومن اهم استخداماته هي استعماله :

1 . في صناعة الادوات المعرضة للحرارة .

2 . في طلاء اواني الطبخ لتمنع التصاق الطعام عليها .

3 . في صناعة الملابس المقاومة للحرارة.



الشكل 6-10

مقلاة مطلية بمادة التفلون .

نلاحظ من الامثلة اعلاه ان بوليمرات الاضافة جميعها من الهيدروكاربونات وأنها تتشابه كثيراً من حيث الشكل والسلسلة وطريقة التكوين، وتختلف من حيث المجموعات التي تتصل بذرة الكاربون فمثلاً ذرة الهيدروجين في الأثيلين تستبدل بمجموعة المثيل CH_3 - كما في البروبلين، وبذرة الكلور Cl- كما في كلوريد الفاينيل، وبحلقة الفنيل C_6H_5 -كما في الستايرين كما وقد تستبدل الذرات الاربعة للهيدروجين بذرات الفلور F- كما في رباعي فلورو اثيلين وهذا يسبب أختلاف في صفات المواد البلاستيكية المنتجة منها. والجدول (6-1) يوضح تراكيب المونمرات والوحدات المكررة من بوليمرات الاضافة وبعض استخداماتها .





استخدامات التفلون

الجدول (6-1) تراكيب المونمرات والوحدات المكررة لبوليمرات الاضافة واسمائها

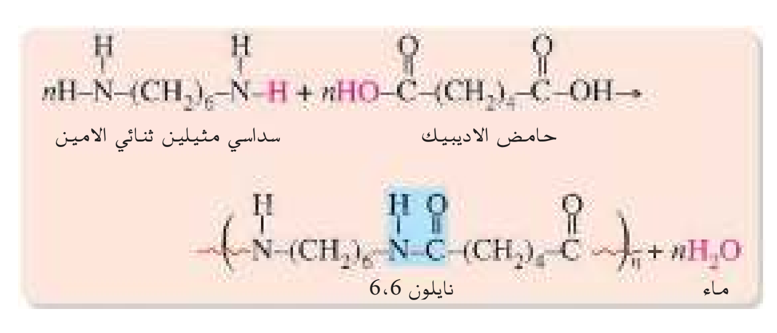
اسم المونمر	صيغة المونمر	اسم البوليمر	صيغة الوحدة المكررة في البوليمر	الاستخدامات
اثيلين	$H_2C=CH_2$	بولي اثيلين	$-(CH_2-CH_2)_n-$	اكياس بلاستيك ، شرائح ، شرائط ، .. الخ .
بروبلين	$CH_3CH=CH_2$	بولي بروبلين	$-(CH(CH_3)-CH_2)_n-$	زجاجات وقناني بلاستيكية ، .. الخ .
كلورو اثيلين (كلوريد الفاينيل)	$ClCH=CH_2$	بولي (PVC) كلوريد الفاينيل	$-(CHCl-CH_2)_n-$	مواد مقاومة للماء وعازلة ، اسطوانات .
ستايرين	$C_6H_5CH=CH_2$	بولي ستايرين	$-(CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$	التعليب ، وتسقيف المباني .
رباعي فلورو اثيلين	$F_2C=CF_2$	تفلون (PTFE)	$-(CF_2-CF_2)_n-$	الاواني غير اللاصقة .

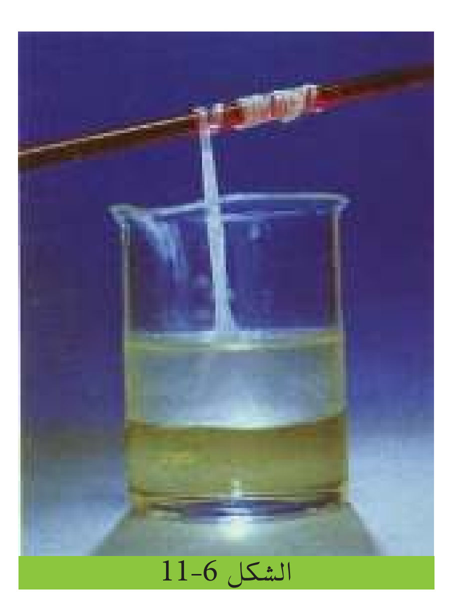
6–3–2 البلمرة بالتكاثف Condensation Polymerization

هي ترابط المونمرات معاً مع نزع جزيئة بسيطة (ناتج عرضي) كالماء وقد يحتوي كل بوليمر على نوعين من جزيئات المونمر التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين مما يجعل كل مونمر يرتبط بالآخر مع لفظ جزيئة كناتج عرضي. ومن اهم امثلة هذا النوع من البوليمرات هي بوليمر البولي امايد (النايلون) وبوليمرالبولي استر (التيرلين) وسنبين تحضير وخواص هذين البوليمرين باختصار.

1 . البولي امايد (النايلون) Polyamide

النايلون (Nylone) هو أول بوليمر تكاثف مصنع شائع وقد أشتق أسمه من نيويورك ولندن وقد صنع من مونمرين أحدهما به مجموعة امين ($-NH_2$) عند طرفيه، والمونمر الآخر له مجموعة الكاربوكسيل (-COOH) عند طرفيه، يرتبط هذان المونمران معاً بسهولة مع نزع جزيئة ماء ويكونا بولي آمايد وتكون المجموعة الرابطة بين المونمرين في سلسلة النايلون هي $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-$ وتسمى مجموعة الأمايد. والمعادلة التالية توضح صناعة النايلون:





الشكل 6-11

النايلون عند تحضيره من سداسي المثيلين ثنائي الامين وحامض الاديبيك وسحبه على شكل خيوط.

والشكل (6-11) يبين النايلون 6،6 وهو يلف حول الساق الزجاجية. نستنتج من المعادلة ان التفاعل يشتمل على نوعين من المونمرات هما مونمر حامض الأديبيك ($HOOC(CH_2)_4COOH$)، والمونمر الثاني هو سداسي المثيلين ثنائي الامين ($H_2N(CH_2)_6NH_2$) ويسمى البوليمر الناتج (نايلون 6،6) لإحتواء كل مونمر محضر منه على (6) ذرات كاربون، ويعد هذا البوليمر من أكثر البوليمرات المصنعة إستخداماً. ويتميز النايلون بقلة قابليته لإمتصاص الماء مما يجعل إستخدامه في الأقمشة الملامسة للجسم محدودة إلّا إنه يستخدم في صناعة الأقمشة المقاومة للبلل مثل المعاطف والمظلات. والشكل (6-12) يبين أهم الإستخدامات المتعددة للنايلون .



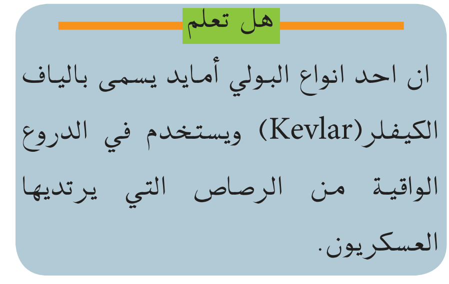
الشكل 6-12

استخدامات النايلون

2. البروتينات

عند ذكر البولي اميدات لابد ان نتطرق الى البروتينات وهي بوليمرات تحوي على آلاف من جزيئات الحامض الاميني ($H_2N-X-COOH$) المترابطة معاً ولها نفس المجاميع الرابطة في النايلون وهي مجموعة الامايد. حيث ينزع الماء من الاحماض الامينية عند بلمرتها، لذا فهو يعتبر من تفاعلات بلمرة التكاثف. ويمكن تمثيل البلمرة لهذه الحوامض على الصورة الاتية :

$$\underset{H}{\overset{H}{N}}-\underset{R_1}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \underset{H}{\overset{H}{N}}-\underset{R_2}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow \left(\overset{H}{N}-\underset{R_1}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-\underset{R_2}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n + H_2O$$



هل تعلم

ان احد انواع البولي أمايد يسمى بالياف الكيفلر(Kevlar) ويستخدم في الدروع الواقية من الرصاص التي يرتديها العسكريون.



3. البولي استرات Polyesters

ومن امثلة البولي استرات هو البولي اثيلين تير فثاليت (PET) [Poly (ethyleneteraphatlate)] وهو بولي استر من اشهر بوليمرات التكاثف حيث يحضر من تفاعل الاثيلين كلايكول $(HOCH_2CH_2OH)$ مع حامض التيرفثاليك $(COOH\text{-}C_6H_4\text{-}COOH)$ بوجود عوامل مساعدة حسب التفاعل الاتي:

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$

حامض التيرفثاليك — اثيلين كلايكول

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-OH + H_2O$$

بولي اثيلين تيرفثاليت — ماء

حيث ينزع جزيء ماء خلال عملية البلمرة والمجموعة الرابطة بين الوحدات المكررة في البولي استرات هي المجموعة الاسترية $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$. ويستخدم البولي اثيلين تير فثاليت في صنع معظم قناني المشروبات الغازية والمياه وذلك لانه بوليمر ثابت تركيبياً ولا يلوث هذه المشروبات.

هل تعلم

ان الكارتات التي يسحب بها النقد وتلك المستخدمة لتعبئة الهواتف النقالة بالرصيد وبطاقات الائتمان في البنوك وغيرها جميعها مصنوعة من البلاستيك وهي خفيفة تدوم طويلاً، وقوية، ورخيصة الصنع ويسهل الطباعة وحفظ المعلومات المغناطيسية (CD) عليها .

الجدول (6-2) تراكيب بوليمرات التكاثف ووحداتها المكررة وبعض استخداماتها

اسم البوليمر	صيغة الوحدة المكررة في البوليمر	الاستخدامات
بولي يوريثان	$\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-R-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'-O\right]_n$ R،R' = $-CH_2-CH_2-$ (كمثال)	رغوة حشو لفراش الاسرة والمقاعد و تكوين عوازل بالرش و قطع غيار للسيارات و صناعة الاحذية و تغليف المواد ضد الماء
بولي اثيلين تيرفثاليت (بولي استر)	$\left[O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n$	الاطارات واشرطة التسجيل والملابس وقناني المشروبات الخفيفة
نايلون 6،6 (بولي امايد)	$\left[NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n$	اثاث منزلي وملابس والياف السجاد وشباك صيد الاسماك

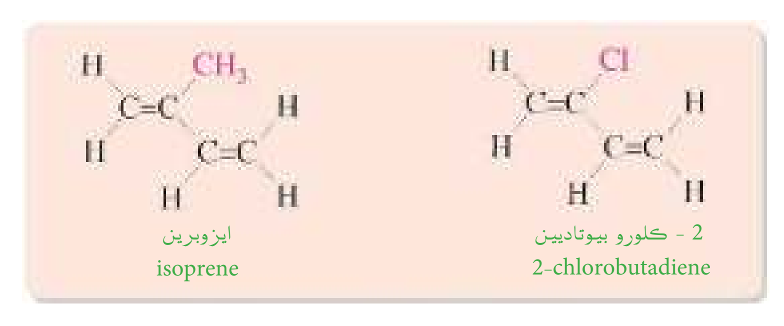
4. المطاط الطبيعي والمطاط المصنع

يستخرج المطاط الطبيعي من شجرة المطاط (اكثرها يتواجد في ماليزيا والبرازيل) ويتركب المطاط الطبيعي من وحدة مكررة تدعى الايزوبرين بشكلها السس (cis - isoprene) وهو 2- مثيل -1،3- بيوتادايين الذي يبلمر على الصورة الاتية:

$$2n\ \underset{\text{ايزو برين}}{H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2} \xrightarrow[\text{إضافة}]{\text{بلمرة}} \underset{\text{بولي ايزو برين}}{\left[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-\right]_n}$$

بينما يحضر المطاط المصنع من مونمرات اخرى اضافة الى الايزوبرين كالبيوتادايين والستايرين.

نلاحظ ان تطبيقات المطاط النقي الطبيعي والمصنع قليلة نسبياً لانه عند تسخينه تنزلق جزيئات منفردة منه بسهولة الى الامام والخلف وبعضها فوق بعض فيصبح المطاط ناعماً ولزجاً، لا يمكن استخدامه لصنع الحاجات لذا يضاف الكبريت الى المطاط في عمليات تصنيعه يتحول فيها الى مادة صلبة وقوية. تسمى عملية اضافة الكبريت الى المطاط بالفلكنة (vulcanization) وهي عملية تؤدي الى تشابك بين جزيئات المطاط المتجاورة من خلال ذرات الكبريت. وبذلك تعمل الفلكنة على جعل المطاط قابل للاستخدام في مجال واسع كصناعة الانابيب المطاطية، واطارات السيارات ... الخ لاحظ الشكل (6-13) ومن الامثلة الاخرى على المطاط المصنع هو المطاط المحضر من بلمرة النيوبرين (neoprene) الذي هو 2 - كلورو بيوتادايين ذو التركيب الهيكلي التالي المشابه للايزوبرين. لاحظ ان 2- كلورو بيوتادايين يشبه الايزوبرين مونمر المطاط الطبيعي، باستثناء احلال ذرة كلور محل مجموعة مثيل في ذرة الكاربون رقم (2). كما موضح كالاتي :





استخراج المطاط الطبيعي من شجرة المطاط



الشكل 6-13

بعض استخدامات المطاط الصناعي

هل تعلم

ان مادة الباكلايت (Bakelite) وهي اول مادة بلاستيكية عرفت وكان مكتشفها باكلاند (Bakeland) عام 1908 م لذا نسبت اليه ويستخدم الباكلايت في صنع الادوات الصلبة مثل اجهزة المذياع والتلفاز والهاتف.

1-6 ضع دائرة حول رمز الاجابة الصحيحة في كل مما يأتي:

1. اي من المواد التالية يستخدم للسطوح غير اللاصقة.
أ - ثنائي كلورو ثنائي فلورو ميثان
ب - بولي رباعي فلورو اثيلين (التفلون).
ج - رباعي كلورو ميثان
د - بولي كلوريد الفاينيل

2. خلال تفاعل بلمرة التكاثف.
أ - يصبح الناتج مشبعاً
ب - يتكون في الغالب ماء
ج - لايتكون ناتج عرضي

3. اي الجزيئات التالية يسخن مع ذرات الكبريت خلال عملية الفلكنة.
أ - ايزوبرين ب - البولي ايزوبرين
ج - 2 - مثيل -1،3- بيوتايين د - بيوتادايين

4. في عملية الفلكنة ، ماذا يحدث للجزيئات المتجاورة عندما تسخن مع ذرات الكبريت.
أ - تتفرع ب - تترابط بشكل متداخل
ج - تنزلق فوق بعضها د - تتصادم

5. اي البوليمرات التالية بوليمر اضافة .
أ - نايلون ب - بولي ستايرين
ج - بروتين د - تيرلين

6. اي جزيئات الهيدروكاربونات التالية يمكن بلمرته.
أ - CH_4 ب - C_2H_6 ج - C_3H_6 د - C_4H_{10}

7. البلاستك الذي يتحلل حيوياً.
أ - يحترق بسهولة وينتج ادخنة سامة
ب - يمكن ان يمتص خلال جذور النباتات
ج - يتكسر بفعل التحلل البكتيري

8. للبلاستيك مشكلة تلوث لان العديد من لدائن البلاستيك.
أ - قابل جداً للاشتعال
ب - يحترق مكوناً ادخنة سامة
ج - يتحلل مكوناً نواتج سامة

9. البوليمر الذي لاينصهر لدى تسخينه بل يحتفظ بشكله الاصلي هو.
أ - غير الثابت حرارياً ب - الثابت حرارياً
ج - الخطي د - المتفرع

10. جزيئات كبيرة تتألف من عدد من الوحدات الصغيرة ترتبط بعضها ببعض في التفاعلات العضوية هي.
أ - مونمرات ب - بوليمرات
ج - مجموعات وظيفية د - الاحماض الكاربوكسيلية

11. اي من التالي وحدات صغيرة ترتبط بعضها ببعض في بوليمر خلال تفاعلات عضوية.
أ - مونمرات ب - ميكروبوليمرات
ج - بوليمرات متفرعة د - بوليمرات خطية

12. الوحدات الصغيرة التي ترتبط بعضها ببعض خلال تفاعلات عضوية لتكون جزيئات كبيرة.
أ - يجب ان تكون متشابهة
ب - يجب ان تكون مختلفة
ج - يمكن ان تكون متشابهة او مختلفة

13. البوليمرات الخطية
أ - لها جزيئات تتحرك بحرية
ب - لها جزيئات تنزلق بسهولة عند تسخينها
ج - (أ) و (ب) معاً

14. البوليمرات المرتبطة بشكل تشابكي
أ - غير ثابتة حرارياً
ب - تحتفظ بشكلها عند تسخينها
ج - لها سلاسل جانبية

15. في بوليمر مترابط بشكل تشابكي ، الجزيئات المتجاورة.

أ - ترتبط ببعضها بسلاسل

ب - تنزلق الى الامام والخلف فوق بعضها عند تسخينها

ج - منتظمة في طبقات يمكنها ان تنزلق عن بعضها جانباً عند تسخينها

16. اي مما يلي يشكل النوعين الرئيسين للبوليمرات؟

أ - البلاستيكية غير الثابتة حرارياً والثابتة حرارياً

ب - البوليمرات الخطية والبوليمرات المتفرعة

ج - بوليمرات الاضافة وبوليمرات التكاثف

17. اي بوليمر يتكون خلال تفاعل اضافة تسلسلي بين المونمرات التي لها رابطة ثنائية؟

أ - بوليمر اضافة　　ب - بوليمر تكاثف

ج - بوليمر متفرع　　د - بوليمر مترابط بشكل تشابكي

18. في تفاعل اضافة ، ترابط المونمرات خلال تفاعلات تشترك فيها

أ - مجموعات وظيفية متماثلة

ب - مجموعات وظيفية مختلفة

ج - روابط ثنائية

19. اي بوليمرات تتألف عادة من مونمرين متناوبين

أ - بوليمرات الاضافة

ب - بوليمرات التكاثف

ج - البوليمرات المتفرعة

20. تكون الجزيئات الخطية المتراص بعضها الى بعض

أ - بولي اثيلين مترابط بشكل متشابك

ب - بولي اثيلين عالي الكثافة

ج - بولي اثيلين منخفض الكثافة

د - نيوبرين

2-6 علل ما يلي:

1. المطاط الطبيعي بوليمر غير ثابت حرارياً.

2. لا يصلح الالكان كمونمر لبوليمر الاضافة.

3. تصنع مقابض ادوات الطهو من بوليمر ثابت حرارياً.

4. لا يخضع جزئ ذو مجموعة وظيفية واحدة لتفاعل تكاثف لتكوين بوليمر.

5. يحتاج البوليمر المتفرع كي ينصهر الى كمية من الحرارة اكبر من الكمية التي يحتاج اليها البوليمر الخطي.

6. تحمل المطاط المفلكن درجات حرارة اعلى من المطاط الصناعي.

3-6 صنف البوليمرات التالية الى بوليمرات طبيعية او صناعية.

1. السليلوز　　2. نايلون　　3. بروتينات

4. بولي ايزوبرين　　5. بولي بروبلين

4-6 أرسم التركيب البنائي لكلوريد الفاينيل.

5-6 أكتب تفاعل البلمرة لكلوريد الفاينيل لتكوين بولي كلوريد الفاينيل.

6-6 التفلون أثبت من أي مادة مبلمرة أخرى سواء أكانت مصنعة او طبيعية.

7-6 عرف ما يلي: الفلكنة ، اللدائن ، البوليمرات، المونمر ، بوليمرات الاضافة.

8-6 في تفاعل كيميائي ، ارتبط جزيئان صغيران، ونتج جزئ ماء ما نوع التفاعل الذي حدث.

9-6 هل يزيد تفاعل الاضافة من تشبع جزئ او يقلل منه.

10-6 ما التفاعلان اللذان يمكن ان ينتجا بوليمرات.

11-6 بين الفروق في التركيبات البنائية بين الانواع الثلاثة للبولي اثيلين

HDPE ، LDPE ، CPE

12-6 بماذا يختلف التركيب الجزيئي للنيوبرين عن التركيب الجزيئي للمطاط الطبيعي.

13-6 هل يمكن ان يستخدم حامض الايثانويك كمونمر في بوليمر تكاثف برر اجابتك.



الفصل السابع

7

الهيدروكاربونات الاروماتية Aromatic Hydrocarbons

بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :-

- يفهم ماهي المركبات الاروماتية وصفاتها ويتعرف على البنزين وتركيبه ويرسم شكله و يستوعب الصفات الخاصة به .
- يدرك معنى الرنين في المركبات الكيميائية ويرسم الاشكال الرنينية لبعض المركبات الاروماتية .
- يسمي مشتقات البنزين الاروماتية .
- يميز بين تفاعلات الاضافة وتفاعلات الاستبدال في المركبات الاوروماتية .
- يتعرف على تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية في البنزين وبعض مشتقاته .

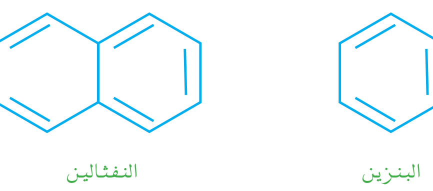
1-7 مقدمة

لقد تم اكتشاف مجموعة من المركبات العضوية على قدر كبير من عدم التشبع الا انها فريدة في ثباتها ولما كان لمشتقات هذه المركبات روائح عطرية أطلق عليها اسم المركبات العطرية او الاورماتية ، وقد فقدت هذه التسمية معناها الفعلي واكتسبت معنى ذا اهمية نظرية لكي تصف لنا خواص ذلك النوع من المركبات غير المشبعة .

وأول مركب في هذه المجموعة هو البنزين الذي تمكن العالم فاراداي(Faraday) من الحصول علية لأول مرة عام 1825م من غاز الاضاءة . ويعتبر قطران الفحم مصدراً هاماً للبنزين ، كما ان كميات كبيرة يتم انتاجها من الهيدروكاربونات البترولية .يشمل هذا النوع من المركبات العضوية البنزين ومشتقاته والمركبات الشبيهة به من ناحية التركيب والفعالية الكيميائية، مثل النفثالين و الانثراسين.

هل تعلم

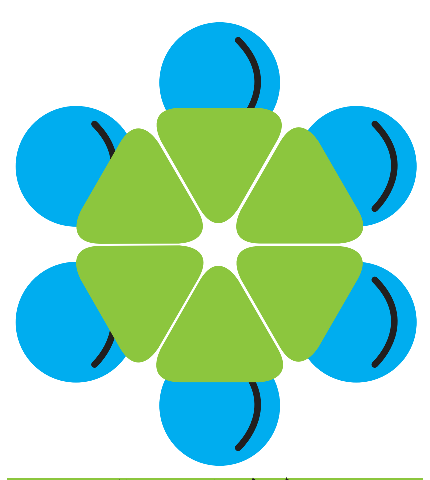
أن اسم المركبات الاروماتية مشتق من الكلمة اللاتينية (أروما) والتي تعني عطر أو رائحة لان هذه المركبات لها روائح مميزة. ورغم ذلك فأن الكثير من هذه المركبات سامة ومنها ما يعتبر من المواد المسببة للسرطان كبعض المركبات التي تنتج من تدخين التبغ. ولبعض هذه المركبات أيضاً أهمية كبيرة في صناعة الأدوية مثل عقار الاسبرين وعقار التراسايكلين .



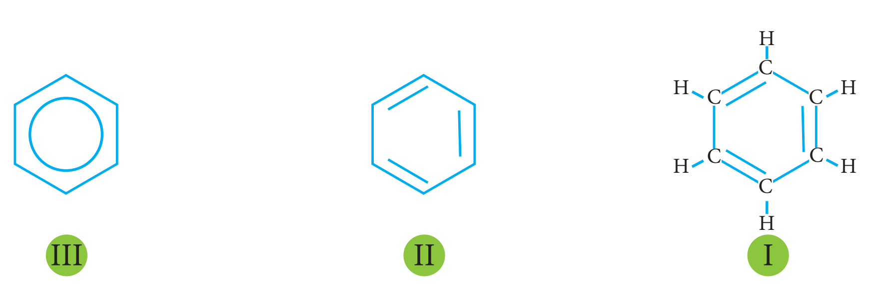
البنزين   النفثالين   الانثراسين

2-7 تركيب البنزين

يعتبر البنزين اول المركبات الاروماتية وتتكون جزيئته من ست ذرات كاربون مرتبطة مع بعضها على شكل حلقة سداسية منتظمة وتتصل كل ذرة كاربون فيها بذرة هيدروجين وفيها تتناوب الاواصر المزدوجة والمنفردة بين ذرات الكاربون التركيب (I) . أو تكون بشكل ترمز فيه كل زاوية في الشكل السداسي الى ذرة كاربون مع آصرة واحدة مع الهيدروجين وتتناوب فيها الأواصر المزدوجة والمنفردة التركيب (II)، ويمكن ان يعوض عن تناوب الأواصر المزدوجة والمنفردة بدائرة داخل الحلقة التركيب (III) .

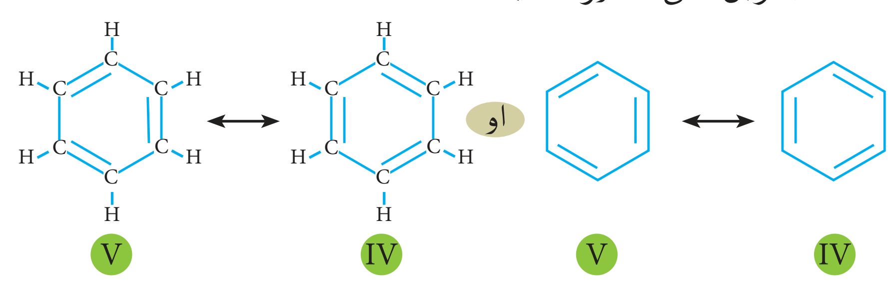


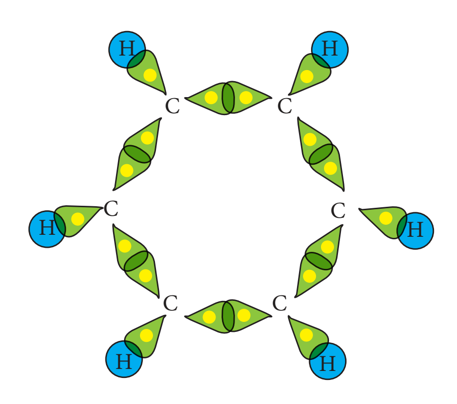
رسم تخطيطي لجزيء البنزين



7-2-1 الرنين او الرزونانس في البنزين

اقترح العالم كيكولي (Kekule) عام 1865م الصيغتين (IV) او (V) للبنزين على الصوره الاتية .



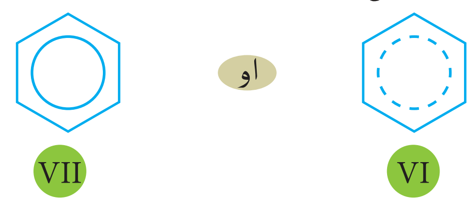


رسم تخطيطي لكيفية ارتباط ذرات الكاربون في جزيء البنزين.

وواضح ان ذرات الكاربون في الصيغتين (IVوV) تشغل اماكن متماثلة ولكنها تختلف في الاماكن المخصصة للأواصر المزدوجة وسميت حالات تبادل مواقع الاواصر هذه بالخاصيةالرنينية او الرزونانس (الرنين) .أن البنزين في الواقع ليس حالة متبادلة بين حالتي الرزونانس IVوV ولا يكون جزء من الجزيئات بشكل رزونانسي وجزء اخر من الجزيئات بالشكل الرزونانسي الاخر ، وأنما شكل البنزين الحقيقي هو معدل للشكلين يدعى الهجين الرزونانسي، حيث نلاحظ انه في المكان الذي توجد آصرة مزدوجة في احد الاشكال تكون منفردة في الشكل الآخر وعند اخذ المعدل نحصل على شكل رزونانسي مهجن يحتوي على ست أواصر كاربون - كاربون متماثلة ومتساوية في الطول كحالة وسط بين طول الآصرة المنفردة وطول الأصرة المزدوجة .



لذلك فأن شكل البنزين يرسم عادةً على شكل حلقة سداسية تحتوي على حلقة داخلية (تركيب VI وVII) اكثر مما يكون على شكل آواصر مزدوجة ومنفردة متعاقبة (تركيب IVوV) لأنه يصف الحالة بدقة اكثر . الا ان الرسم على شكل أواصر مزدوجة ومنفردة متعاقبة يكون افضل في حالة متابعة حركة الالكترونات كما في حالة ميكانيكية التفاعل .



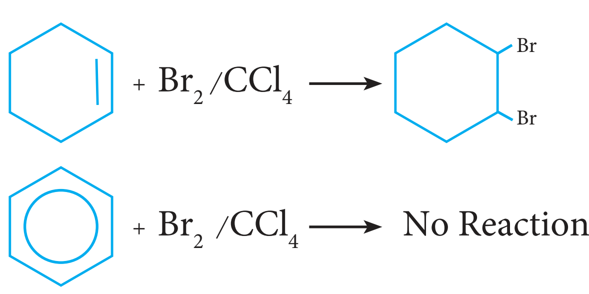
هل تعلم

ان البنزين C_6H_6 الذي نحن بصدد دراسته يختلف كلياً عن البانزين (الكازولين) المستخدم في مكائن الاحتراق الداخلي (محرك السيارات) وهذا الاخير عبارة عن مزيج من هيدروكاربونات ذات 5 الى 10 ذرات كاربون .

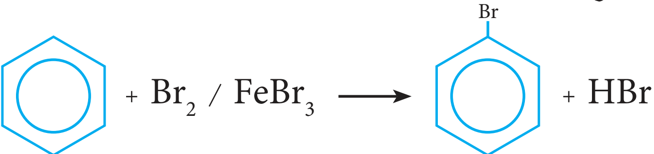
ولهذا كله يمكن القول بأختصار ان البنزين هو ذو صيغة جزيئية C_6H_6 يحتوي على ست ذرات كاربون متماثلة وست ذرات هيدروجين متماثلة ايضاً ، وأ ن أطوال أواصر C-C فيه متساوية وهي حالة وسط بين طول الأصرة المنفردة وطول الأصرة المزدوجة .

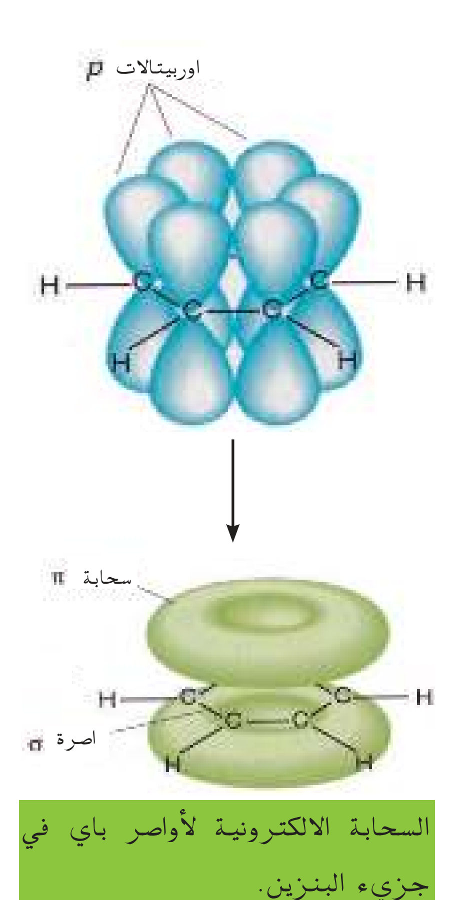
2-2-7 الصفات الخاصة للبنزين

1. الاستقرارية : وهو من المركبات المستقرة كما تشير اليه صفاته التفاعلية ومقاومتة النسبية للتغيرات الكيميائية . ان معظم المركبات غير المشبعة تميل للدخول في تفاعلات إضافة وفيها تتشبع الأواصرالثنائية او الثلاثية مكونةً أواصر منفردة ، حيث نلاحظ ان الهكسين الحلقي يتفاعل تفاعل إضافة بسهولة مع البروم المذاب في رباعي كلوريد الكاربون مكوناً 1 ،2 - ثنائي بروموهكسان الحلقي ، بينما لايتفاعل البنزين كلياً تحت نفس الظروف .



ولكي يتفاعل البنزين مع البروم فأنة لابد من استخدام عامل مساعد ($FeBr_3$) للدخول في تفاعل تعويض (استبدال) وليس تفاعل إضافة حيث تبقى الحلقة محافظة على شكلها وهذا دليل على استقرار البنزين .





السحابة الالكترونية لأواصر باي في جزيء البنزين.

2. طاقة الرزونانس Resonance Energy :

لفهم طاقة الرزونانس نقوم بالشرح الأتي :

عندما يحدث التفاعل الكيميائي فأنه لابد ان يحدث تغير في الطاقة الحرارية . فمثلاً هدرجة الهكسين الحلقي هو تفاعل باعث للحرارةمحرراً طاقة مقدارها 120 kJلكل مول من الهكسين الحلقي.

$$\text{هكسين حلقي} + H_2 \xrightarrow{Ni} \text{هكسان حلقي} + \text{Heat (120 kJ/mole)}$$

وعند هدرجة 1،3- هكسادايان الحلقي (هكسان حلقي يحتوي على اصرتين من نوع باي) فأننا نتوقع أن تكون مقدار الطاقة المتحررة 240 kJ لكل مول اي ضعف الطاقة المتحررة عند هدرجة الهكسين الحلقي وذلك لوجود ضعف عدد الاواصر المزدوجة في الهكسين الحلقي . وكانت الطاقة الحقيقية المقاسة لهذا التفاعل 232 kJ لكل مول وهي قريبة جداً من المتوقع .

$$\text{هكسادايين حلقي} + 2H_2 \xrightarrow{Ni} \text{هكسان حلقي} + \text{Heat} \quad (232\ kJ/mole)$$

وتبعا لنفس المنطق نتوقع أن تكون الطاقة المتحررة نتيجة هدرجة البنزين هي ثلاثة أضعاف الطاقة المتحررة عند هدرجة الهكسين الحلقي اي 360 kJ لكل مول . وقد وجدت الطاقة الفعلية لهذا التفاعل هي 208 kJ لكل مول وهي مختلفة كثيراً لتوقعنا .

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{12} + \text{Heat} \quad (208\ kJ/mole)$$

ان الفرق بين قيمة الطاقة المتوقعة وقيمة الطاقة الحقيقية هي 152 kJ لكل مول ويطلق على هذه الكمية من الطاقة بطاقة الرزونانس . وهذا يعني ان البنزين يحتوي على 152 kJ لكل مول من الطاقة اقل من المتوقع اي ان البنزين اكثر استقراراً من المتوقع بمقدار 152 kJ لكل مول .

3. اطوال أواصر كاربون - كاربون :

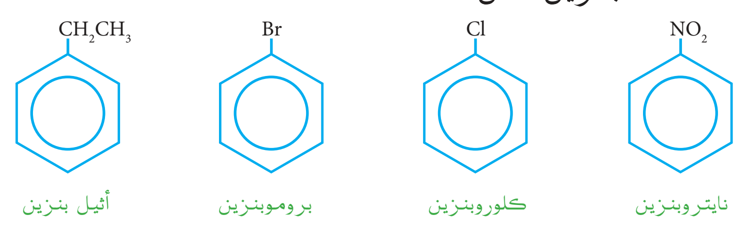
أظهرت القياسات الفيزيائية أن أطوال أواصر كاربون - كاربون في البنزين متساوية وهي ذات طول متوسط بين طول أصرة C-C المنفردة وأصرة C=C المزدوجة .

C - C	C = C	C - C
المنفردة	المزدوجة	في البنزين
1.54A°	1.34A°	1.40A°

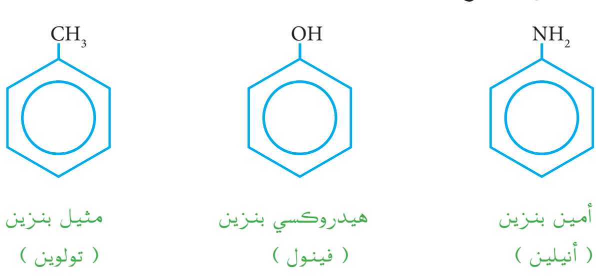
3-2-7 تسمية مشتقات البنزين

توجد بعض النظم المتبعة في التسمية وكما يأتي :

1. المركبات احادية التعويض : وتسمى هذه المركبات على أنها مشتقات للبنزين مثل :

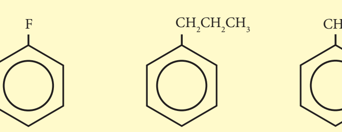


وهناك بعض المركبات ذات أسماء شائعة مقبولة مثل :

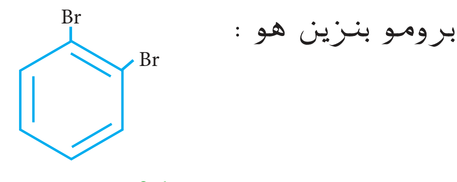


تمرين 7-1

أكتب اسماء المركبات التالية بأعتبارها مشتقات للبنزين

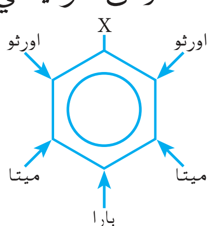


2. **المركبات ثنائية التعويض** : عند وجود مجموعتين على حلقة البنزين فلا يكفي ذكر أسماء المجموعتين فقط وانما يجب تحديد موقعهما على حلقة البنزين ، حيث يتم ترقيم ذرات الكاربون لحلقة البنزين وتأخذ المجموعتين اصغر الارقام فمثلاً 2،1 - ثنائي برومو بنزين هو :



2،1 - ثنائي برومو بنزين

وقد تستعمل المصطلحات (أورثو) (ortho) للدلالة على موقع 2 و (ميتا)(meta) للدلالة على الموقع 3 او(بارا) (para) للدلالة على الموقع 4 بالنسبة للمعوض الرئيسي (X)



واذا كانت المجموعتان مختلفتين فأنها تذكر في التسمية حسب الحروف الهجائية الواحدة بعد الاخرى وتتبع بكلمة بنزين مع ذكر موقعها في بداية الاسم أو يسمى المركب على أنه مشتق للبنزين أحادي التعويض .

4،1 - كلورو نايترو بنزين
بارا نايترو كلورو بنزين
بارا كلورو نايترو بنزين

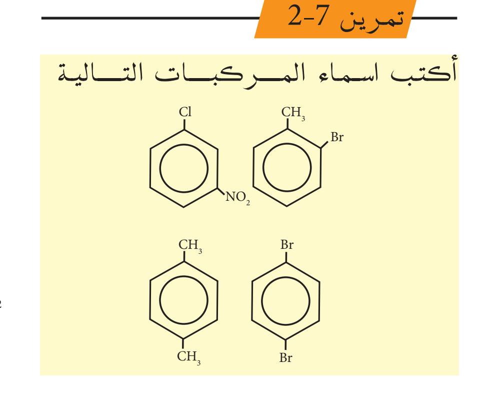
حيث يلاحظ في التسمية الثانية اعتبرنا ان جزيئة كلوروبنزين هي البنزين احادي التعويض بالكلور ، اما في التسمية الثالثة فقد اعتبرنا ان البنزين احادي التعويض بمجموعة نايترو اي هو الاساس في التسمية .وتجري تسمية مركبات البنزين ثنائية التعويض بهذه الطريقة وكما في الامثلة الاتية :

3،1 نايترو هيدروكسي بنزين
ميتا - نايترو فينول
ميتا هيدروكسي نايترو بنزين

2،1 - برومو يودو بنزين
أورثو يودو برومو بنزين
أورثو برومو يودو بنزين

تمرين 7-2

أكتب اسماء المـركبـات التـاليـة



3. المركبات متعددة التعويض : عندما تكون هناك اكثر من مجموعتين على حلقة البنزين ففي هذه الحالة يجب ترقيم مواقع هذه المجاميع ، حيث تكون تسمية أورثو وبارا وميتا غير مقبولة، وتسمى المجاميع مع ارقامها كمشتق للبنزين أو كمشتق لأحد الاسماء الشائعة ان وجدت . واذا كانت المجاميع المرتبطة كبيرة فأنه يسمى المركب بالتسمية العامة للهيدروكاربونات حيث تأخذ أطول سلسلة هيدروكاربونية كقاعدة للأسم ويسمى البنزين كمجموعة معوضه حيث يسمى فنيل (Phenyl) واذا كان البنزين معوض بأحد المجاميع فيسمى أريل (Aryl) وسنكتفي بهذه المرحلة بتسمية المركبات احادية وثنائية التعويض ونؤجل تسمية المركبات متعددة التعويض الى المراحل الدراسية المتقدمة .

7-2-4 تحضير البنزين

أ- مختبرياً :

يحضر البنزين مختبرياً من خلال تسخين بنزوات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في جهاز تقطير زجاجي حيث يتم الحصول على البنزين من المتقطر عند درجة حرارة 80^oC .

$$C_6H_5COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

ب - صناعياً :

اما صناعياً فيحضر بطرق متعددة اهمها :

1 . من الفينول : ويتم من خلال تسخين الفينول مع غبار الزنك Zn-dust في جهاز تقطير ومن ثم الحصول على البنزين من المتقطر بدرجة 80^oC .

$$C_6H_5OH + Zn\text{-}dust \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + ZnO$$

2 . من حامض البنزين سلفونيك : ويتم بتسخين حامض البنزين سلفونيك مع حامض الهيدروكلوريك او حامض الكبريتيك المخففين حتى درجة الغليان وتحت ضغط عالي ووفق المعادلة الاتية :

$$C_6H_5SO_3H + H_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + 2H_2SO_4$$

5-2-7 خواص البنزين

1 . الخواص الفيزيائية

أ - سائل عديم اللون ، سريع الاشتعال ، له رائحة عطرية مميزة وهو سام .

ب - درجة غليانه $80^{\circ}C$ ودرجة انجماده $5^{\circ}C$.

ج - كثافته اقل من كثافة الماء ولايمتزج معه .

د - وهو مذيب جيد للمواد العضوية غير القطبية كالشحوم والزيوت والراتنجات وغيرها.

2 . الخواص الكيميائية

البنزين مركب كيميائي مستقر نسبياً بالمقارنة مع المركبات غير المشبعة لوجود ظاهرة الرنين. فهو لا يتأثر بالقواعد المركزة أو حامض الهيدروكلوريك المركز ولا بالعوامل المؤكسدة القوية مثل برمنكنات البوتاسيوم ولكنه يعاني عدد من التفاعلات نذكر منها ، الاحتراق والاضافة والاستبدال .

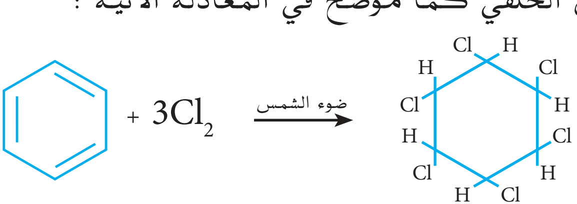


احتراق البنزين بلهب ساطع وداخن

أ - الاحتراق : يحترق البنزين بلهب ساطع وداخن بسبب النسبة العالية للكاربون فيه 92.3% ويعطي ثنائي اوكسيد الكاربون والماء وتتحرر طاقة .

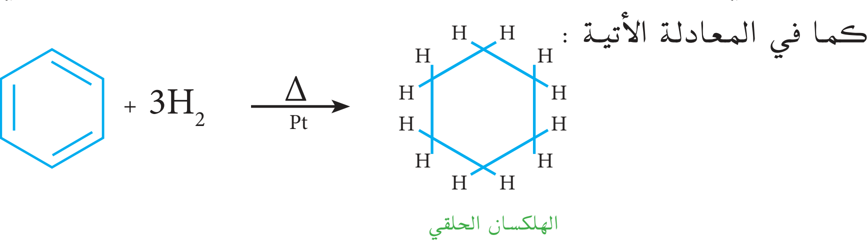
$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

ب -تفاعلات الاضافة : يضاف الكلور الى البنزين بوجود الضوء فيحصل تفاعل مصحوب بفرقعة المواد المتفاعلة مؤدياً الى تكوين سداسي كلوريد الهكسان الحلقي كما موضح في المعادله الأتيه :



سداسي كلوريد الهلكسان الحلقي

ويختزل البنزين ايضاً بالهيدروجين في درجات حرارة عالية وتحت ضغط عالي بوجود عامل مساعد مثل البلاتين الى الهكسان الحلقي كما في المعادلة الأتية :



الهلكسان الحلقي

ج - تفاعلات الاستبدال (التعويض) : من أهم تفاعلات البنزين ومشتقاته هو امكانية أستبدال (تعويض) احدى ذرات الهيدروجين بذرة أو مجموعة مختلفة مثل (مجموعة الكيل R أو مجموعة نايترو NO_2 أو مجموعة سلفونيك SO_3H أو هاليد X أومجموعة أستيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ بوجود عامل مناسب يساعد على التفاعل . ومن امثلة تفاعلات الاستبدال هي :-

أ - الهلجنة (Halogenation)

وهي عملية إستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بذرة هالوجين (مثل الكلور Cl_2 أو البروم Br_2) بوجود عامل مساعد مثل كلوريد الحديديك $FeCl_3$ او بروميد الحديديك $FeBr_3$.

$$C_6H_5-H + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5-Cl + HCl$$

كلورو بنزين

$$C_6H_5-H + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5-Br + HBr$$

برومو بنزين

ب - السلفنة (Sulfonation)

وهي عملية استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة السلفونيك SO_3H ، فمثلاً يتفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك المركز الداخن في درجة حرارة الغرفه يتكون حامض البنزين سلفونيك.

$$C_6H_5-H + HO-SO_3H \xrightarrow{SO_3} C_6H_5-SO_3H + H_2O$$

حامض الكبريتيك الداخن

حامض البنزين سلفونيك

ج- النيترة (Nitration)

هي عملية إستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة النايترو NO_2 حيث يتفاعل البنزين مع خليط حامض النتريك والكبريتيك المركزين في درجة حرارة $45^{\circ}C$ يتكون النايتروبنزين .

$$C_6H_5-H + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-NO_2 + H_2O$$

نايترو بنزين

د - تفاعلات فريدل -كرافت Friedle- Crafts reactions

1. الكلة فريدل - كرافت : هي عملية إستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة الكيل (R) بوجود عامل مساعد مناسب . فعند تفاعل البنزين مع هاليد الالكيل (R- X) بوجود عامل مساعد مثل كلوريد الالمنيوم الجاف ($AlCl_3$) يتكون المركب (الكيل بنزين alkylbenzene) .

$$C_6H_5H + R\text{-}X \xrightarrow[\text{الجاف}]{AlX_3} C_6H_5R + HX$$

الكيل بنزين

مثال 7 - 1 :

اكتب الكلة فريدل - كرافت للبنزين باستخدام كلوريد المثيل (CH_3Cl) بوجود كلوريد الالمنيوم الجاف كعامل مساعد وسمي المركب الناتج.

الحـــــــل :

يتفاعل البنزين مع CH_3Cl بوجود $AlCl_3$ الجاف حسب التفاعل الاتي:

$$C_6H_5H + CH_3Cl \xrightarrow[\text{الجاف}]{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$

تولوين

2. أستلة فريدل - كرافت : هي عملية إستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة أستيل ($R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}$) .فعند تفاعل البنزين مع كلوريد الاستيل ($R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl$) بوجود كلوريد الالمنيوم الجاف يتكون أستيل بنزين.

$$C_6H_5H + R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}C(=O)R + HCl$$

مثال 7 - 2 :

اكتب استلة فريدل كرافت للبنزين وسمي المركب الناتج.

الحـــــــل :

يتفاعل البنزين مع $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$ بوجود $AlCl_3$ الجاف حسب التفاعل الاتي:

$$C_6H_5H + \underset{\text{كلوريد الاستيل}}{CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}Cl} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{اسيتوفينون}}{C_6H_5\text{-}C(=O)CH_3} + HCl$$

1-7 كيف تغير مفهوم المصطلح الاروماتي ؟

2-7 ماهو مصدر الهيدروكاربونات الاروماتية ؟

3-7 لماذا يعتبر تركيب البنزين هجيناً رزونانسياً ؟

4-7 متى يسلك البنزين كهيدروكاربون غير مشبع ؟

5-7 كيف تميز البنزين في تفاعلاته عن الالكانات والالكينات ؟ ما سبب استقرار جزيئته النسبي ؟

6-7 ماهي الايزومرات الممكنة للنيتروكلوروبنزين؟

7-7 كيف تميز بين الهكسين الحلقي والبنزين ؟

8-7 اكتب المعادلات الكيميائية لتفاعل البنزين مع :

أ- $Cl_2/FeCl_3$ ب - $CH_3CH_2Cl/AlCl_3$

جـ - $CH_3COCl/AlCl_3$

9-7 سم المركبات الاتية :

(I) ، (Cl, Cl) ، (Br, Br) ، (Br, Cl)

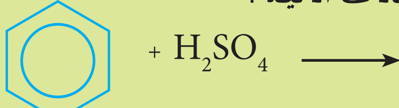
(CH_3, Cl) ، (OH, Br) ، (OH, CH_3) ، (F)

(OH, CH_2CH_3) ، (OH, NO_2)

10-7 ارسم الصيغ التركيبية للمركبات الاتية :

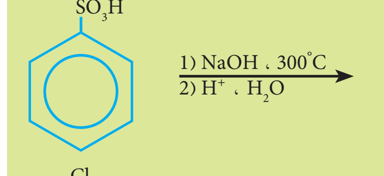
1. بارا- ثنائي كلوروبنزين
2. 1، 3 - ثنائي فلوروبنزين
3. 1، 2- يودوكلوروبنزين
4. بارا بروموكلوروبنزين
5. ميتا برومو حامض السلفونيك

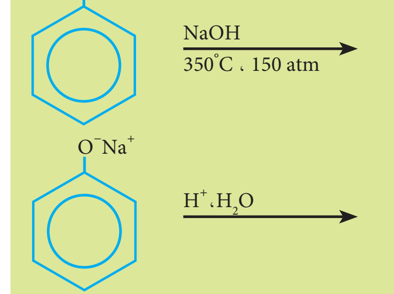
11-7 اكمل المعادلات الاتية ؟



+ CH_3CH_2COCl $\xrightarrow{AlCl_3}$

+ CH_3Cl $\xrightarrow{AlCl_3}$





+ HNO_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$

7-12 ماهي الطرائق الصناعية لتحضير البنزين اكتبها بالتفصيل ؟

7-13 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية

1. 1 ، 3 ، 5 ثلاثي برومو بنزين .
2. ميتا - كلورو تولوين .
3. أثيل - بنزين .
4. بارا - ثنائي كلورو بنزين .

7-14 عبر بصيغ تركيبية عن تفاعل البنزين مع كلوريد الاثيل ؟

7-15 بمعادلة كيميائية وبصيغ تركيبية اكتب ناتج عملية الاختزال للبنزين بواسطة الهيدروجين وبوجود البلاتين ؟

7-16 اكتب تفاعل إضافة الكلور الى البنزين بوجود الضوء ؟

7-17 ارسم المركبات الاتية :

أ -ميتا فلورو كلورو بنزين

ب - 2 - برومو - 4 - كلوروبريدين

7-18 ضع علامة (✓) أمام العبارة الصحيحة وعلامة (×) أمام العبارة الخاطئة :

1. تعتبر المركبات الاروماتية من المركبات العضوية الحاوية على نسبة عالية من عدم التشبع.
2. ان البنزين ذو صيغة جزيئية C_6H_6 يحتوي على ستة آواصر ثلاثة منها منفردة والثلاثة الاخرى مزدوجة
3. ان تفاعلات التعويض التي يدخلها البنزين دليل على أستقراريته العالية .
4. تستعمل المصطلحات أورثو وميتا وبارا في تسمية مشتقات البنزين الثنائية والمتعددة
5. يحترق البنزين بلهب ساطع وداخن بسبب النسبة العالية للكاربون فيه .
6. يختزل البنزين بسهولة بواسطة الهيدروجين الى الهكسان الحلقي .
7. الهلجنة هي عملية استبدال أحدى ذرات الهيدروجين في البنزين بمجموعة سلفونيك SO_3H.
8. تدعى الكواشف الغنية بالالكترونات بالكواشف الباحثة عن الالكترونات .

الترتيب الالكتروني للعناصر																			
Elements	sublevels																		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	7p
1-Hydrogen	1																		
2-Helium	2																		
3-Lithium	2	1																	
4-Berylium	2	2																	
5-Boron	2	2	1																
6-Carbon	2	2	2																
7-Nitrogen	2	2	3																
8-Oxygen	2	2	4																
9-Fluorine	2	2	5																
10-Neon	2	2	6																
11-Sodium	2	2	6	1															
12-Magnesium	2	2	6	2															
13-Aluminum	2	2	6	2	1														
14-Silicon	2	2	6	2	2														
15-Phosphorus	2	2	6	2	3														
16-Sulfur	2	2	6	2	4														
17-Chlorine	2	2	6	2	5														
18-Argon	2	2	6	2	6														
19-Potassium	2	2	6	2	6		1												
20-Calcium	2	2	6	2	6		2												
21-Scandium	2	2	6	2	6	1	2												
22-Titanium	2	2	6	2	6	2	2												
23-Vanadium	2	2	6	2	6	3	2												
24-Chromium	2	2	6	2	6	5	1												
25-Manganese	2	2	6	2	6	5	2												
26-Iron	2	2	6	2	6	6	2												
27-Cobalt	2	2	6	2	6	7	2												
28-Nickle	2	2	6	2	6	8	2												
29-Copper	2	2	6	2	6	10	1												
30-Zinc	2	2	6	2	6	10	2												
31-Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1											
32-Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2											
33-Arsenic	2	2	6	2	6	10	2	3											
34-Selenium	2	2	6	2	6	10	2	4											
35-Bromium	2	2	6	2	6	10	2	5											
36-Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6											
37-Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
38-Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
39-Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
40-Zirconium	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								

الترتيب الالكتروني للعناصر

Elements	sublevels																		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	7p
41-Niobium	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
42-Molybdenum	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
43-Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2								
44-Ruthenum	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45-Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46-Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
47-Silver	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
48-Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
49-Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
50-Tin	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
51-Antimony	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
52-Tellurium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							
53-Iodine	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
54-Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
55-Cesium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
56-Barium	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
57-Lanthanum	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58-Cerium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2				
59-Prasedoymium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60-Neodymium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61-Promethium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62-Samarium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
63-Europium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64-Gadolinum	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
65-Terbium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
66-Dysprosium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
67-Holmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
68-Erbium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
69-Thulium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
70-Yetterbium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
71-Luteium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72-Hafanium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73-Tantalium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
74-Tungesten	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75-Rhenium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
76-Osmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77-Iridium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78-Platinum	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
79-Gold	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
80-Mercury	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				